

Dichte und Salzlöslichkeit sowie Hydrolyse von Nicotinsäurenitril

in nah- und überkritischen Medien



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl. - Ing. Grzegorz Michalik

aus Stettin, Polen

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| Referent: | Prof. Dr.-Ing. H. Vogel |
| Korreferent: | Prof. Dr. P. Claus |
| Tag der Einreichung: | 27. Mai 2009 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 27. Juli 2009 |

Darmstadt 2009
D17

Für meine Eltern

Danksagung

Die Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. November 2003 bis 17. Mai 2009 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Ich danke herzlich Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir dieses interessante Thema bereitstellte. Seine Diskussionsbereitschaft und sein Interesse waren bei der Durchführung der Arbeit stets förderlich.

Besonderen Dank auch an Herrn Dr.-Ing. A. Drochner für seine vielfältige und wertvolle Unterstützung im Zeitraum dieser Arbeit.

Meinen herzlichen Dank gilt Herr Dipl.-Ing. W. David für die Zusammenarbeit, Diskussions- und Hilfsbereitschaft in fachlichen und in weniger fachlichen Dingen.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders Herrn Dr.-Ing. Lothar Ott, Herrn Dr.-Ing. Martin Symalla, Herrn Dr.-Ing. Alexander Zipp und Herrn Dipl.-Ing. Stephan Urfels für ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin danke ich Frau Dr. Ch. Brockmann (Institut WAR, TU Darmstadt) für die Aufnahme der ICP-OE Spektren.

Herrn Dr. E. C. Ihmels (Arbeitsgruppe Prof. J. Gmehling, Uni Oldenburg) gilt mein Dank für den Erfahrungsaustausch in der Arbeit mit der Biegeschwinger-Apparatur.

Der Firma Anton Paar GmbH / Graz danke ich für die sehr großzügige Überlassung der neu entwickelten Biegeschwinger-Apparatur (Hochtemperatur-Dichtemesszelle).

Der Firma Lonza AG / Visp spreche ich meinen Dank für die ausgezeichnete Kooperation während der Durchführung des Projektes „Nitrilhydrolyse unter Druck“ und für die Bereitstellung von Chemikalien aus.

Teil dieser Arbeit wurde bereits in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

G. Michalik, A. Drochner, H. Vogel, **Dichtebestimmung von überkritischen Reaktionsmedien mittels Biegeschwinger**, GVC / DECHEMA Jahrestagung, 26.-28. September 2006, Wiesbaden; Chem.-Ing.-Tech. 78 (2006) 1297.

A. Heyl, N. Clausen, G. Michalik, H. Vogel, **Nitrilhydrolyse unter Druck**, Patent EP, LP2125EP00.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 2. Aufgabenstellung..... | 4 |
| 3. Theoretischer Teil..... | 6 |
| 3.1 Physikalische Eigenschaften | 6 |
| 3.1.1 Dampfdruckkurven von Reinstoffen und Gemischen | 6 |
| 3.1.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser | 7 |
| 3.2 Dichtebestimmung | 9 |
| 3.2.1 Bedeutung der Dichte | 9 |
| 3.2.2 Methoden zur Bestimmung der Dichte | 11 |
| 3.2.3 Prinzip des Schwingungsmessverfahren | 12 |
| 3.2.4 Nachteile der Biegeschwingermethode | 14 |
| 3.3 Salzlöslichkeit | 16 |
| 3.3-1 Löslichkeit von unpolaren Stoffen | 16 |
| 3.3-2 Löslichkeit von Salzen | 18 |
| 3.3-3 Salzlöslichkeit in Abhängigkeit der Dichte | 21 |
| 3.3-4 Einfluss der Salze auf die Dehydratisierung | 22 |
| 3.3-5 Der Einfluss der Ionenstärke auf die Kinetik | 23 |
| 3.4 Herstellung von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure | 25 |
| 3.4.1 Klassische Herstellungswege von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure | 25 |
| 3.4.2 Hydrolyse von Nitrilen in nah- und überkritischen Wasser | 28 |
| 3.4.3 Mechanismen der Nitrilhydrolyse | 30 |
| 3.4.4 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser | 32 |
| 3.4.5 Kinetische Modellierung | 33 |
| 4. Experimenteller Teil | 34 |
| 4.1 Dichtebestimmung | 34 |
| 4.1.1 Aufbau der Biegeschwingerapparatur | 34 |
| 4.1.2 Messgenauigkeit und Kalibrierung des Biegeschwingers | 35 |
| 4.1.3 Ablauf der Messungen | 38 |
| 4.2 Salzlöslichkeit | 40 |
| 4.2.1 Beschreibung der Versuchsanordnung | 40 |
| 4.2.2 Durchführung der Löslichkeitsuntersuchung | 42 |
| 4.2.3 Durchführung der quantitativen Analysen | 42 |
| 4.3 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril | 43 |
| 4.3.1 Hochdruck-Strömungsrohr-Apparatur | 43 |
| 4.3.2 Durchführung der Hydrolyse | 44 |
| 4.3.3 HPLC – Analytik von Produkten der Nitrilhydrolyse | 45 |

| | |
|---|------------|
| 5. Ergebnisse und Diskussion | 47 |
| 5.1 Dichtebestimmung | 47 |
| 5.1.1 Methanol – Wasser | 48 |
| 5.1.2 Aceton – Wasser | 52 |
| 5.1.3 Glycerin – Wasser | 55 |
| 5.1.4 Essigsäure – Wasser | 57 |
| 5.2 Salzlöslichkeit | 59 |
| 5.2.1 Vergleich der eigenen Messungen mit Literaturdaten | 59 |
| 5.2.2 Löslichkeit von Zinksulfat | 60 |
| 5.2.3 Löslichkeit von Magnesiumsulfat | 62 |
| 5.3 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril | 64 |
| 5.3.1 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser | 64 |
| 5.3.2 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L ⁻¹ Schwefelsäure | 67 |
| 5.3.3 Hydrolyse von 0,5 % (g g ⁻¹) Nicotinsäurenitril in Ammoniaklösungen | 71 |
| 5.3.4 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril bei hohen Konzentrationen in ammoniakalischer Lösung | 75 |
| 5.3.5 Druckeinfluss auf die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril | 79 |
| 5.3.6 Suche nach dem mathematischen Reaktormodell | 81 |
| 5.3.7 Kinetische Modellierung der Hydrolyse | 85 |
| 5.3.8 Ergebnisse der kinetischen Modellierung | 89 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 100 |
| 7. Literatur | 105 |
| 8. Anhang | 119 |
| 8.1 Abkürzungen und Formelzeichen | 119 |
| 8.1.1 Lateinische Symbole | 119 |
| 8.1.2 Griechische Symbole | 120 |
| 8.1.3 Abkürzungen und Formelzeichen | 120 |
| 8.2 Chemikalien | 122 |
| 8.3 Messdaten und Ergebnisse von Dichtemessungen der Mischung | 123 |
| 8.3.1 Methanol – Wasser | 123 |
| 8.3.2 Aceton – Wasser | 129 |
| 8.3.3 Glycerin - Wasser | 135 |
| 8.3.4 Essigsäure - Wasser | 140 |
| 8.4 Versuchsergebnisse der Nitrilhydrolyse | 142 |
| 8.4.1 In Wasser | 142 |
| 8.4.2 Mit Schwefelsäure | 144 |
| 8.4.3 In Ammoniaklösungen | 147 |

1. Einleitung

Überkritische Fluide (SCF; Supercritical Fluids) werden immer häufiger als Lösungs- und Reaktionsmedium sowohl in der Forschung als auch in der Industrie genutzt [McHu-1993, Aki-2002]. Unter Berücksichtigung von Umweltaspekten, Kosten sowie physikalischen und chemischen Eigenschaften bieten sie viele Vorteile gegenüber konventionellen Lösungsmitteln. Sie werden heute in der analytischen und präparativen Chemie gerne eingesetzt. Über Ihre Anwendung entscheiden jedoch die thermodynamischen Eigenschaften wie z. B. Dichte, die durch Druck- und Temperaturvariation in einem großen Wertebereich beliebig auf einen Wert zwischen der Dichte von Gasen und der Dichte von Flüssigkeiten eingestellt werden können (siehe Tabelle 1-1).

Tab. 1-1: Größenordnungen wichtiger physikalischer Eigenschaften [Ihm-2002].

| Physikalische Eigenschaft | Gas (Normalbed.) | Überkritische Fluide (Nähe krit. Punkt) | Flüssigkeit (Normalbed.) |
|--|---------------------|--|-----------------------------|
| Dichte ρ / kg m^{-3} | 0,6 – 2 | 200 - 900 | 600 - 1600 |
| Dyn. Viskosität η / mPa s | 0,01 – 0,1 | 0,1 – 1 | 1 - 100 |
| Diffusionskoeffizient D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | 10^{-5} | $10^{-8} - 10^{-7}$ | $< 10^{-9}$ |

Substanzen wie Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak sind die am häufigsten eingesetzten Fluiden. Überkritisches Kohlendioxid wird hauptsächlich im Bereich der Extraktion (z. B. Entkoffeinierung, Hopfenextraktion und verschiedenen anderen Naturstoffen [Deb-1988, Kne-1996, Pau-1983, Sch-1994]), der Analytik (Supercritical Fluid Chromatographie [Bru-1994, Sch-1991, Sch-1992]) und der Erzeugung feinsten Partikel (RESS, SAS [Kne-1996]) eingesetzt.

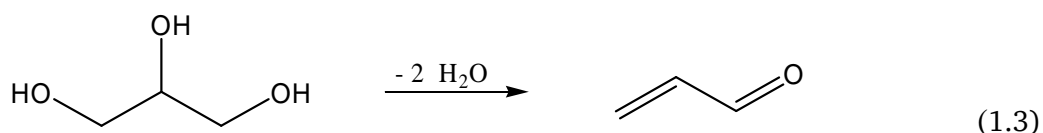
In überkritischem Kohlendioxid (scCO_2) sind einige Reaktionen wie die selektive Hydrierung und Oxidation von z. B. Benzylalkohol zu Benzaldehyd durchgeführt worden [Gru-2004, Per-1991]. Allerdings werden viele Reaktionen durch die schlechte Löslichkeit von polaren Substanzen in scCO_2 begrenzt. Dieses kann durch Zusatz geeigneter Lösungsvermittler, sog. Modifier wie Methanol, erhöht werden [Noy-1999].

Wasser ist in überkritischem Zustand extrem reaktiv, sodass biologisch schwer abbaubare Substanzen, wie z. B. Furane und Dioxine, in weniger toxische und leichter abbaubare Stoffe umgewandelt oder unter Zusatz von Sauerstoff total oxidiert werden können (SCWO Supercritical Water Oxidation) [Brö-1999, Sav-1999].

In nah- und überkritischem Wasser können auch andere chemische Reaktionen, wie z. B. Hydrolysen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen und Partialoxidationen, realisiert werden [An-1997, Ant-1985, Ant-1987, Ber-2001, Kru-2007, Sav-1995]. Die Verseifung von Ölen und Fetten kann ohne Zusatz von Säuren oder Basen im überkritischen wässrigen Medium problemlos durchgeführt werden [Iku-2000, Nag-2004]. Ebenso erfolgt die Hydrolyse von Nitrilen ohne Zusätze (Gl. 1.1 und Gl. 1.2) [Izz-1999, Krä-1999]:



Die Dehydratisierung von Polyolen, wie z. B. von Glycerol, kann in nah- und überkritischem Wasser mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren (Säuren, Basen oder Salzen) in Acrolein (Gl. 1.3) übergeführt werden [Cha-2007, Dai-2004, Nim-2006, Ott-2006a, Ram-1987]:



Da Wasser eine relativ hohe kritische Temperatur hat, werden Reaktionen in alternativen Lösemitteln wie Methanol, Aceton, Essigsäure und ihren wässrigen Mischungen untersucht [Leh-2008, Sue-2003]. Durch die Lösemitteländerung wurde erwartet, dass sich die Bildung von Nebenprodukten reduziert und die Ausbeute an Acrolein gleichzeitig erhöht. Außerdem wurde beobachtet, dass die Dehydratisierungsreaktionen von Polyolen besonders in nahkritischem Wasser mit Zusatz von Elektrolyten wie z. B. ZnSO_4 beschleunigt und mit anderen Elektrolyten, wie z. B. Na_2SO_4 , verlangsamt werden [Bic-2005, Dai-2004, Ott-2005, Leh-2008].

Nah- und überkritisches Wasser besitzt für die Durchführung von einigen chemischen Reaktionen ein hohes Potenzial [Sha-1991]. Wasser unter hohen Temperaturen und Drücken stellt erhebliche Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit verwendeter Materialien. Die verstärkte Korrosivität wird besonders in Anwesenheit von Säuren, Sauerstoff, Halogen- und Schwefelverbindungen beobachtet. Aus diesem Grund müssen die verwendeten Reaktoren und Apparate aus Titan- oder Nickelbasislegierungen gebaut werden [Kri-1998a, Kri-1998b, Kri-1999, Kri-2000, Kri-2004]. Dies führt zu erhöhten Investitionskosten.

Auf diese Weise werden auch einige Reaktionen mit anderen Lösemitteln als überkritischem Wasser untersucht. Zu den alternativen Lösungsmitteln gehören u. a. Methanol, Aceton sowie ihre wässrigen Mischungen, deren kritische Punkte bei niedrigeren Temperaturen und Drücken liegen [Kab-1982, Kur-1995, Laa-1997, Mar-1974, Wu-1991, Yam-2000]. Diese reinen Stoffe sollten gemäß ihrer physikalischen Eigenschaften ein geringeres Korrosionspotential besitzen [Joh-1987, Kat-2002, Leh-2008, Rei-1998, Yok-2003].

Gleichzeitig wird für diese wässrigen Lösemittelgemische bei höheren Temperaturen und Drücken ein Defizit an thermodynamischen Daten, u. a. den Dichten, beobachtet. Diese Daten sind jedoch zur Auslegung der Anlagen und besonders zur kinetischen Modellierung chemischer Reaktionen unverzichtbar.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollen folgende drei Schwerpunkte im Themengebiet der „überkritischen Fluide“ behandelt werden.

Im **ersten Teil** dieser Arbeit werden die Dichten binärer, wässriger Lösungen organischer Verbindungen unter hohem Druck und hoher Temperatur bestimmt. Die Dichten sind bei Reaktionen mit nah- und überkritischen Fluiden von Bedeutung, da diese Daten besonders zur Berechnung kinetischer Modelle notwendig sind.

Für die Dichtebestimmung musste zuerst eine neue Messanlage mit einer Dichtemesszelle (DMA-HDT, der Firma Anton Paar, Graz) aufgebaut werden. In der Biegeschwingerapparatur sollen die Dichten von verschiedenen Lösemittelgemische bis zu 400 °C und 50 MPa bestimmt werden:

- Methanol - Wasser
- Aceton - Wasser
- Essigsäure - Wasser
- Glycerin – Wasser.

Der **zweite Teil** der Arbeit befasst sich mit der Löslichkeitsbestimmung von anorganischen Salzen in nah- und überkritischem Wasser. Die chemische Reaktionen unter nah- und überkritischen Bedingungen können nicht nur durch Druck und Temperatur beeinflusst werden, sondern auch durch den Zusatz von Elektrolyten. Für die Untersuchung der Salzlöslichkeit musste zunächst eine kontinuierliche Versuchsanlage konzipiert und konstruiert werden. In der Anlage soll die Löslichkeit von Na_2SO_4 , ZnSO_4 und MgSO_4 in Wasser bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C und Drücken von 20 bis 40 MPa ermittelt werden.

Im **dritten Teil** der Arbeit soll die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril (siehe Abbildung 2.1) unter nah- und überkritischen Reaktionsbedingungen untersucht werden.

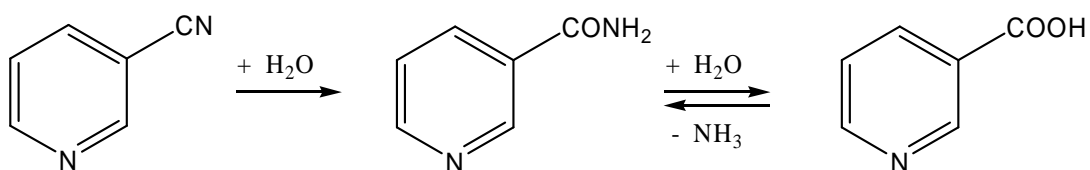


Abb. 2.1: Hydrolyse von Nicotinsäurenitril.

Durch Variation der Prozessparameter Temperatur, Druck und Verweilzeit sowie der Katalysatorkonzentration soll eine Optimierung des Umsatzes an Nicotinsäurenitril und der Selektivität zur Nicotinsäureamid und Nicotinsäure in einer kontinuierlichen Hochdruckanlage durchgeführt werden. Es wurde folgender Versuchsplan aufgestellt:

- Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Nitrilhydrolyse in reinem Wasser zwischen 200 und 400 °C bei 25 MPa.
- Nitrilhydrolyse mit katalytischem Zusatz von H_2SO_4 bei 25 MPa und 30 MPa im gleichen Temperaturbereich.
- Nitrilhydrolyse in verschiedenen Ammoniaklösungen zwischen 250 und 330 °C und 30 MPa.
- Einfluss der Nicotinsäurenitrilkonzentration auf die Kinetik in konzentrierter Ammoniaklösung.
- Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierungsenergien sowie der Stoßfaktoren der einzelnen Reaktionsschritte.

3. Theoretischer Teil

3.1 Physikalische Eigenschaften

3.1.1 Dampfdruckkurven von Reinstoffen und Gemischen

Die Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten verschmelzen im überkritischen Bereich. Eine Substanz ist allgemein betrachtet überkritisch bei Temperaturen, die über der kritischen Temperatur liegen, und bei Drücken, die über dem kritischen Druck liegen. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt. Oberhalb des kritischen Punktes tritt keine Phasengrenze mehr auf. In Abbildung 3.1-1 ist das Phasendiagramm von Wasser als Beispiel dargestellt.

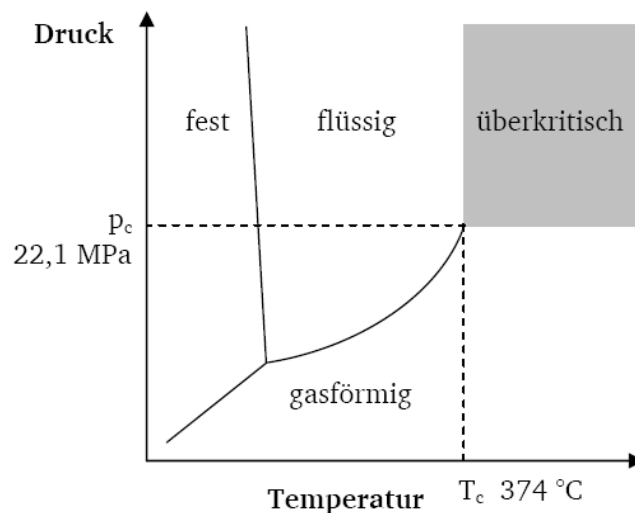


Abb. 3.1-1: Schematisches p-T-Phasendiagramm einer Reinsubstanz am Beispiel H_2O [Zhe-1996].

Bei Gemischen sieht das Phasendiagramm komplexer aus. Es gibt keinen kritischen Punkt mehr, sondern eine kritische Kurve. Diese Kurve verläuft im einfachsten Falle vom kritischen Punkt der einen Komponente kontinuierlich zu dem der anderen Komponente (Typ 1 Phasendiagramm von [VanK-1980]).

Nach Konynenburg und Scott lässt sich fast jedes Zweistoff-System einem der sechs Typen von Phasendiagrammen zuordnen [VanK-1980, Pil-1975, Str-1983].

3.1.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser

Während sich im überkritischen Zustandsbereich die molekularen und elektronischen Eigenschaften der meisten Stoffe bei Temperatur- und Druckänderungen nicht wesentlich ändern, reagiert ein dreidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrücken auf Temperatur- und Druckänderungen sehr empfindlich [Wei-2005].

Bei hohen Dichten erkennt man die dreidimensionale Netzverknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen, während bei niederen Dichten dieses Netz aufgeweitet wird [Ara-2002, Bai-1998, Bul-2002, Gor-1998]. Erst bei Dichten kleiner ca. $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ brechen die Wasserstoffbrücken auf und es entstehen Wassercluster [Klo-1986]. Während sich diese Cluster bilden, die aus 3 bis 5 Wassermolekülen bestehen, geht die Nahordnung verloren [Klo-1985, Miz-1995, Miz-1996, Mat-1997]. Im gasförmigen Zustand liegt Wasser nur als Monomer vor. Abbildung 3.1-2 zeigt schematisch die Strukturänderung des Wassers in Abhängigkeit vom Druck bzw. der Dichte und Temperatur [Ric-2002].

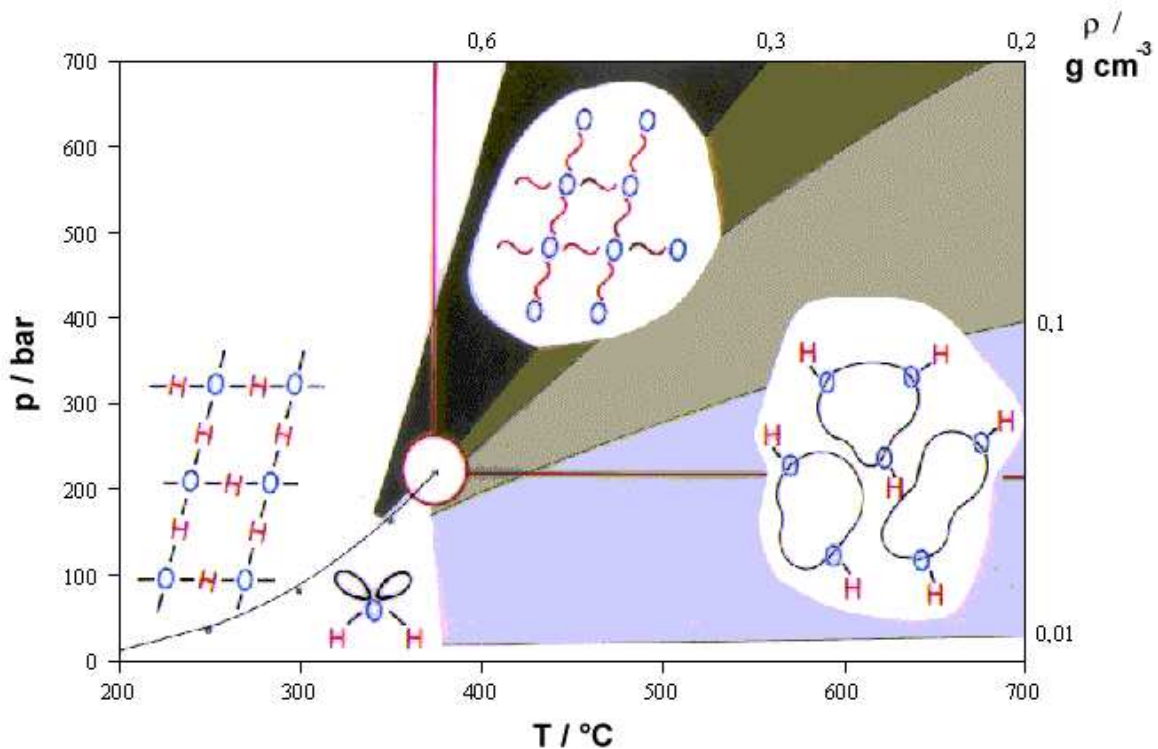


Abb. 3.1-2: Schematische Darstellung der Struktur des Wassers in Abhängigkeit vom Druck bzw. der Dichte und Temperatur im Phasendiagramm [Ric-2002].

Die Strukturänderung von Wasser beeinflusst andere Stoffeigenschaften, die sehr stark von der Dichte abhängen, so dass durch Variation von Druck und Temperatur die Stoff-

eigenschaften verändert werden können. Die wichtigsten physikochemischen Eigenschaften werden kurz erwähnt.

Die **Eigendissoziation** des Wassers wird durch das Ionenprodukt K_w beschrieben, welches bei Standardbedingungen $10^{-14} [\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$ bzw. $\text{p}K_w = 14$ beträgt. Das Ionenprodukt steigt bis $10^{-11} [\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$ bei 250°C und fällt auf $10^{-19} [\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$ bei 400°C und $10^{-22} [\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$ bei 500°C ab [Mar-1981]. Durch die erhöhte Konzentration an H^+ - und OH^- -Ionen können säure- oder basenkatalysierte Reaktionen ohne Zusatz entsprechender Säuren oder Laugen hinreichend schnell verlaufen [Hun-2004, Hun-2007, Ott-2005, Sue-2004].

Die **Dielektrizitätskonstante** ϵ_r sinkt mit steigender Temperatur und steigt mit zunehmender Dichte. Bei überkritischem Wasser beträgt ϵ zwischen 10 und 25 [Uem-1980, Wei-1996], Werte, die typisch für polare Lösungsmittel (wie z. B. Aceton) [Atk-1990]) sind, jedoch nicht so extrem polar wie unter Umgebungsbedingungen ($\epsilon = 78$). Damit sind sowohl organische Substanzen wie Benzol, als auch unpolare Gase wie Sauerstoff und Wasserstoff mit überkritischem Wasser vollständig mischbar. Dagegen sinkt die Löslichkeit von Salzen bei überkritischen Bedingungen. Säuren und Basen liegen in überkritischem Wasser weitgehend undissoziiert vor.

Im überkritischen Zustand nimmt mit zunehmender Temperatur die Anzahl an Wasserstoffbrücken ab, dadurch sinkt auch die dynamische **Viskosität** η . Im Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur nimmt die Viskosität mit der Temperatur stark ab. Oberhalb der kritischen Temperatur nimmt die Viskosität, analog zu Gasen, mit der Temperatur leicht zu [Dud-1966, VDI-1997].

Der **Diffusionskoeffizient** D von Wasser wird mit steigender Temperatur größer, während im überkritischen Bereich bei geringen Dichten gasähnliche Werte annimmt [Cli-1996, Lam-1981]. Die hohe Diffusion begünstigt den Ablauf einer Reaktion, da die Wanderungsgeschwindigkeit eines Teilchens innerhalb eines Mediums größer ist [Atk-1990].

3.2 Dichtebestimmung

3.2.1 Bedeutung der Dichte

Dichtewerte werden benötigt, wenn ein Volumen oder ein Volumenstrom in Stoffmasse (oder umgekehrt) umgerechnet werden muss. Im Forschungslabor wird er oft in der Planung von Versuchsanlagen gebraucht, in welchen die Kinetik von Reaktionen bestimmt werden muss. Des Weiteren wird diese Stoffeigenschaft bei der Auslegung von Rohrleitungen und Reaktoren für fast alle Chemieanlagen angewendet.

Die Dichte ρ eines Stoffes wird als der Quotient aus Masse und Volumen berechnet (3.2-1). Die Einheit der spezifischen Dichte ist kg m^{-3} , gebräuchlich ist auch g cm^{-3} :

$$\rho = \frac{m}{V} . \quad (3.2-1)$$

In der Literatur wird oft das spezifische Volumen V_{spez} (3.2-2) benutzt, das entspricht dem Kehrwert der Dichte:

$$V_{\text{spez}} = \frac{1}{\rho} . \quad (3.2-2)$$

Manchmal wird auch die molare Dichte $\rho_m / \text{mol L}^{-1}$ (3.2-3) verwendet, die aus einem Verhältnis der spezifischen Dichte zur Molmasse berechnet wird:

$$\rho_m = \frac{\rho}{M} . \quad (3.2-3)$$

Die Dichte von allen Stoffen ist Temperatur- und Druckabhängig, wobei die Dichte meistens bei steigender Temperatur abfällt und bei steigendem Druck zunimmt.

Neben der Dichte von Feststoffen, Gasen und Flüssigkeiten ist die Dichte von überkritischen Fluiden interessant. Die Dichte lässt sich im einphasigen, überkritischen Bereich durch geringe Änderungen von Temperatur und Druck beliebig vom gas- bis flüssigkeitsähnlichen Zustand verändern, ohne dass eine Phasengrenze auftritt [Haa-1984, Haa-1988]. Somit verbinden überkritische Fluide die Vorteile flüssigkeitsähnlicher Dichten (große Dichte bedeutet größerer Massenfluss im Vergleich zu Gasen) mit gasähnlichen Transporteigenschaften (geringe Viskosität, relativ großer Selbstdiffusionskoeffizient). Der Wechsel von gas- zu flüssigkeitsähnlichem Verhalten kann mitunter einen großen

Einfluss auf Reaktionsmechanismen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten haben [Ant-1985, Uli-2002].

Viele Reaktionen können in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich ablaufen. Wasser in Verbindung mit Methanol, Aceton oder Essigsäure kann bestimmte organische Reaktionen wie Dehydratisierung von Polyolen oder von Milchsäure bei höheren Temperaturen und höheren Drücken bevorzugen oder ausbremsen [Ott-2005, Kut-2005]. Zur Beschreibung und Aufklärung der Mechanismen von organischen Reaktionen in diesen nah- und überkritischen Fluiden kann die chemische Kinetik dienen. Zur Quantifizierung der chemischen Kinetik müssen aber die Teilchendichten unter den jeweiligen Prozessbedingungen bekannt sein, so dass die Kenntnis der Dichte des Reaktionsmediums unerlässlich ist. Während die Dichte von reinem Wasser auch unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen bekannt ist (Abbildung 3.2-1) [Haa-1984], sind die Dichtedaten von wässrigen Lösungen im nah- und überkritischen Bereich in der Regel nicht vorhanden. Da reale Gemische meistens nach der Vermischung eine Volumenkontraktion zeigen, das heißt bei einer equimolaren Mischung aus zwei Substanzen mit unterschiedlicher Dichte oder Volumina, ergibt sich nicht ein arithmetisches mittleres Volumen, sondern ein Volumen, das größer oder kleiner sein kann [Gme-1992, Pra-1999, Ihm-2002]. Diese Vorgänge lassen sich mit theoretischen Methoden noch nicht genau bestimmen. Aus dem Grund ist die experimentelle Bestimmung der Dichte von unbekannten neuen Mischungen notwendig.

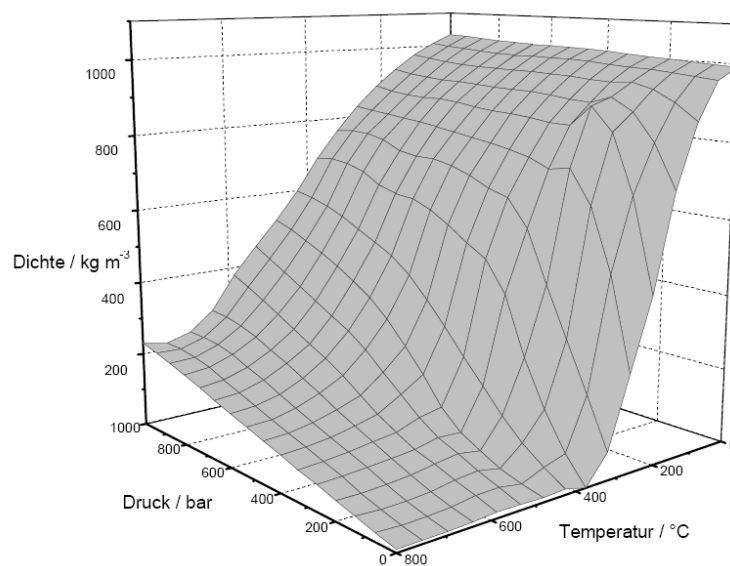


Abb. 3.2-1: Die Dichte des reinen Wassers als Funktion von Druck und Temperatur [Haa-1984].

3.2.2 Methoden zur Bestimmung der Dichte

Die Dichte kann mit verschiedenen Verfahren mit unterschiedlicher Genauigkeit bestimmt werden. Die meist angewendeten Bestimmungsmethoden werden hier kurz erläutert.

Am häufigsten erfolgt die Dichtemessung bei Atmosphärendruck in einem sogenannten Pyknometer über eine Wägung der Messflüssigkeit im Gefäß mit definiertem Volumen.

Die Dichte kann auch über die Auftriebskraft („Archimedisches Prinzip“) eines Körpers ermittelt werden, die der Körper in einer Messflüssigkeit erfährt. Da der Auftrieb proportional zur Dichte ist, kann bei bekannter Masse und bei bekanntem Volumen der Körpers die Dichte der Flüssigkeit ermittelt werden. Nach einem ähnlichen Prinzip funktionieren Aräometer, in der die Dichte durch die Eintauchtiefe ihres Schwimmkörpers angezeigt wird.

Bei höherer Temperatur und bei höherem Druck kann die Dichte eines Stoffes im geschlossenen Piezometer mit definiertem konstantem oder variablem Volumen über die Druck- und Temperaturmessung bestimmt werden [Krä-1996, Los-2000].

Die eben vorgestellten Dichtemessverfahren sind entweder über eine Wägung und/oder eine Volumenbestimmung durchzuführen. Beim Biegeschwinger wird weder eine Volumen- noch eine Massenbestimmung durchgeführt. Die Dichte wird bei diesem Verfahren über das physikalische Prinzip der harmonischen Schwingung bestimmt. Diese Messung ergibt nur eine relative Dichte, die durch Referenzmessungen in absolute Dichten überführt werden kann.

Der erste Biegeschwinger aus Glas wurde in den 60er-Jahren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz von Kratky, Leopold und Stabinger entwickelt und getestet [Kra-1969, Laz-1995, Leo-1970]. Seitdem wurden kommerzielle Biegeschwinger aus Glas und Metall gefertigt, die sowohl in der Forschung als auch in der Prozessüberwachung zur Bestimmung von Reinstoff- und Gemischdichten eingesetzt werden [Hen-1980, Koh-1996].

3.2.3 Prinzip des Schwingungsmessverfahren

Das Biegeschwingermessgerät beruht auf dem Prinzip der ungedämpften harmonischen Schwingung, wobei im zugrunde liegenden Modell eine Masse m über eine Feder mit der Federkonstante D mit einer unendlichen Gegenmasse M_∞ verbunden ist (Abbildung 3.2-2) [Ihm-2002].

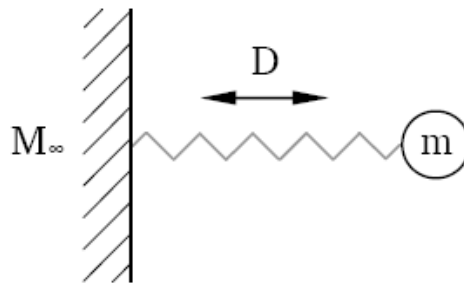


Abb. 3.2-2: Feder-Masse-System der harmonischen Schwingung [Ihm-2002].

Die Frequenz ν des Systems kann mittels Gleichung 3.2-4 beschrieben werden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{m}} . \quad (3.2-4)$$

Die Gleichung 3.2-4 wird für die weiteren Betrachtungen nach der Periodendauer τ umgestellt.

$$\tau = \frac{1}{\nu} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m}{D}} \quad (3.2-5)$$

Das Prinzip der harmonischen Schwingung wurde von Dr. Stabinger (Anton Paar GmbH, Graz) unter bestimmten Voraussetzungen für ein U-Förmiges-Rohr eines Biegeschwingers übertragen, in dem das U-Rohr einseitig in einer Gegenmasse eingespannt wird [Ble-1996, Kra-1969; Laz-1995, Ihm-1999]. Das einfachste Modell mit der unendlichen Gegenmasse ist für die Realität eine große Vereinfachung und führt bei kleinem Verhältnis Gegenmasse zu Biegeschwingermasse, zu größeren Fehlern. Das Biegeschwingermodell wurde durch die zweite schwingende Masse von Delmas et al. (1975) modifiziert, wie in Abbildung 3.2-3 gezeigt ist.

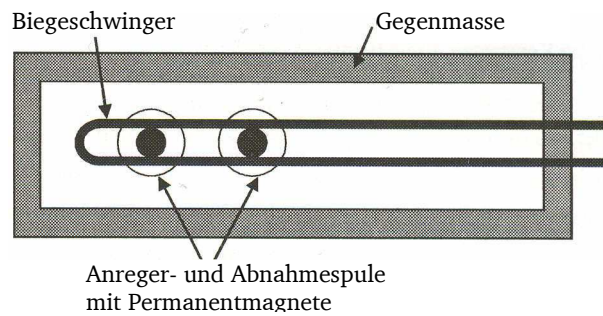


Abb. 3.2-3: Schematische Darstellung eines Biegeschwingers [Ihm-2002].

Um den Biegeschwinger mit einer flüssigen oder gasförmigen Substanz zu ungedämpften Schwingung zu bringen, müssen zwei am U-Rohr befestigte Permanentmagnete in zwei Spulen ragen. Mit Wechselstrom in der Anregerspule wird die erste Schwingung des Rohrs angeregt und in dem anderen die Dämpfung kompensiert. Durch das Schwingen des U-Rohrs wird in der Abnahmespule ein Wechselstrom induziert, dessen Periodendauer der mechanischen Schwingungsperiode gleicht.

In der Anregerspule erfolgt dann eine verstärkte Rückkopplung der gemessenen Eigenfrequenz bzw. Periodendauer, so dass eine ungedämpfte Schwingung realisiert wird [Leo-1970]. Nach der Voraussetzung der ungedämpften Schwingungen muss die untersuchende Substanz während der Messung eine homogene Verteilung, d.h. konstante Dichte im gesamten U-Rohr, aufweisen.

In der Gleichung der harmonischen Schwingung (3.2-5) wird die Masse m für den Biegeschwinger durch die Masse des leeren Rohrs m_0 und die Masse der Substanz ($V \cdot \rho$) ersetzt (3.2-6) [Ihm-2001, Ihm-2002, Pic-1973]:

$$\tau = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m_0 + V \cdot \rho}{D}} . \quad (3.2-6)$$

Die Dichte erhält man nach einer Umformung der resultierenden Gleichung:

$$\rho = \frac{D}{4\pi^2 \cdot V} \cdot \tau^2 - \frac{m_0}{V} . \quad (3.2-7)$$

Weil die Gerätekonstanten nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können, werden in der allgemeinen Biegeschwinger Gleichung (3.2-8) die Konstanten A und B zusammengefasst:

$$\rho = A \cdot \tau^2 - B . \quad (3.2-8)$$

Die Konstanten A und B werden mittels Kalibrierung über die bekannten Dichten von Referenzsubstanzen, wie z. B. Wasser und Luft, bestimmt.

Die Konstanten A und B sind temperatur- und druckabhängig, da sich sowohl die Federkonstante als auch das Volumen des Biegeschwingers stark mit Temperatur und Druck verändern [Ash-1990, Laz-1995]. Dies muss bei einer Kalibrierung unbedingt berücksichtigt werden.

3.2.4 Nachteile der Biegeschwingermethode

Die Form der schwingungselastischen Linie des Rohrs darf sich nicht verändern. Die Voraussetzungen hierfür sind, dass der Querschnitt des Biegeschwingers und das Produkt aus Elastizitätsmodul und äquatorialen Trägheitsmoment über die ganze Länge des Biegeschwingers konstant sind.

Lang anhaltende hohe Temperatur- und Druckbelastungen im Biegeschwinger verursachen eine irreversible Zunahme des Biegeschwängervolumens, welches mit der Änderung der Federkonstante einhergeht. Ablagerungen von unlöslichen Substanzen oder Korrosion des Biegeschwingermaterials durch die Messsubstanzen führen zu Änderungen der Federkonstanten und somit zu falschen Dichtemessungen.

Um eine zuverlässige Reproduzierbarkeit zu erhalten, müssen Biegeschwinger regelmäßig kalibriert werden. Die Veränderungen am Biegeschwinger können über eine Abnahme des Vakuumsignals kontrolliert werden. Außerdem treten Hysterese-Effekte durch Temperatur- und Druckbelastungen auf, die bei den Messungen nicht vollständig berücksichtigt werden können, wodurch die Messgenauigkeit reduziert wird.

Biegeschwinger werden seit über 50 Jahren in vielen Variationen in Forschung und Industrie angewandt. Sowohl für Qualitätskontrollen als auch zur Konzentrationsbestimmung für verschiedene Mischungen werden Biegeschwinger eingesetzt. Die höchsten Messgenauigkeiten von bis zu $0,001 \text{ kg m}^{-3}$ [Ash-1990; Kra-1969] werden daher auch nur bei langfristig isotherm-isobaren Bedingungen für Kalibrierung und Messung erreicht. Die Messgenauigkeiten der kommerziell erhältlichen Geräte reichen von $0,05 \text{ kg m}^{-3}$ bei Laborgeräten und bis 1 kg m^{-3} bei Prozess-Biegeschwingern.

Die Dichtebestimmung von Gasen ist aufgrund zu hoher Druckinstabilitäten sowie der hohen Ungenauigkeit der Resultate nicht praktikabel [Laz-1998]. Die Anwendungen von Glasbiegeschwingern, zur Vermessung von Dampf- und Flüssigkeitsdichten im Sättigungszustand sind von Rott [Rot-1990] bekannt. Der Einfluss der gelösten Gase in Flüssigkeiten auf die Dichteabweichung wurde von Ashcroft und Isa [Ash-1997] untersucht.

3.3 Salzlöslichkeit

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des überkritischen Wassers (SCW) werden durch die Variation von Temperatur und Druck bzw. Dichte erzielt [Mar-1981]. So löst SCW bei niedrigem Druck unpolare Substanzen, während bei hohem Druck auch polare und ionische Stoffe in hohen Konzentrationen gelöst werden [Brö-1999, Sav-1999]. Dies eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für den Einsatz von überkritischem Wasser als Medium für chemische Reaktionen [Brö-1999].

Eine Anwendung betrifft die oxidative Zerstörung von organischem Abfall im SCWO-Prozess (SCWO = supercritical water oxidation) [Abe-2001, Kri-2001, Pin-2002, Sch-1988, Sha-1991]. Unter bestimmten Bedingungen sind organische Abfälle, wie z. B. polychlorierte Biphenyle, mit Wasser gut mischbar. In Gegenwart von Sauerstoff zersetzen sie sich zu Kohlendioxid, Wasser und HCl [Hir-1994, Wei-2005].

Wasser im nahkritischen Bereich kann auf bestimmte Reaktionen als Säure-Base-Katalysator wirken, so dass die Spaltung von Estern und Ethern oder die Hydrolyse von Nitrilen schnell und ohne Zusatz von Säuren oder Basen durchgeführt werden können [Brö-1999, Che-1994, Sav-1999]. Die Eigenschaften von überkritischem Wasser können auch für Umlagerungs- oder Eliminierungsreaktionen angewendet werden [Boe-2004, Iku-2003, Hen-2004].

3.3-1 Löslichkeit von unpolaren Stoffen

Die unpolaren anorganischen Gase und organische Stoffe sind in nah- und überkritischem Wasser vollständig mischbar [Chr-1982]. Die Kenntnis der Löslichkeiten dieser Systeme ist sowohl für Anwendungen als auch für das Verständnis von Wechselwirkungen zwischen Wasser und unpolaren Molekülen von Interesse. Bei technischen Prozessen geben die kritischen Kurven die Grenzen an, jenseits derer chemische Reaktionen mit hohen Konzentrationen der Reaktanten in homogenen Phasen durchgeführt werden können. Die Mischbarkeit mit Gasen wie Methan oder Kohlendioxid ist in der Geochemie von großer Bedeutung [Alv-1991, Him-1960].

Abbildung 3.3-1 zeigt die experimentell bestimmte kritischen Kurven von wässrigen Lösungen mehrerer unpolarer anorganischer und organischer Verbindungen.

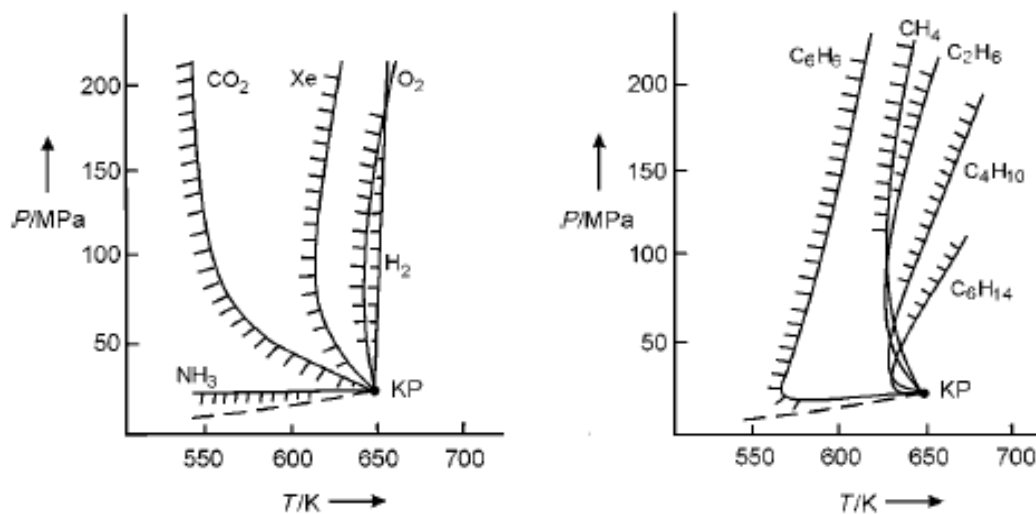


Abb. 3.3-1: P,T-Projektion der kritischen Kurven wässriger Lösungen einfacher anorganischer und organischer Verbindungen in der Nähe des kritischen Punktes reinen Wassers. Zusätzlich ist im jeweils unteren Bereich der Diagramme die Dampfdruckkurve des reinen Wassers gezeigt (a), die im kritischen Punkt KP des reinen Wassers endet [Wie-2005].

Die Strichelung gibt die Seite des heterogenen Zweiphasenbereichs an. Viele Systeme sind bei hohen Temperaturen vollständig mischbar [Kal-1999]. Die Form der kritischen Kurven hängt hauptsächlich von den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten ab. Kleine Moleküle mit kleinem molekularem Quadrupolmoment - wie Wasserstoff oder Heliumatom [Alv-1991, Pra-1952, Sre-1995, Sew-1981] - werden von Wasser nach dem kritischen Punkt ohne wesentliche Änderung in der kritischen Temperatur gelöst [Sew-1981].

Mit zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den Komponenten verändert sich die Form der kritischen Kurven. Dadurch bilden sich Minima in den kritischen Kurven bei den schweren Edelgasen [Wei-1996] oder den Homologen der n-Alkanreihe [Nei-1996, Bru-1990, Con-1966]. Stoffe mit einem großen molekularen Quadrupolmoment, wie CO_2 [Mat-1992] oder Benzol [Alw-1969], haben einen sehr breiten homogenen Bereich. Bei polareren Stoffen wie Ammoniak tritt keine Unterbrechung der kritischen Kurve mehr auf [Tsi-1965].

3.3-2 Löslichkeit von Salzen

Wasser ist unter Standardbedingungen ein gutes Lösungsmittel für Elektrolyte und hydrophile Substanzen, während unpolare Substanzen nur gering löslich sind. Dieses Verhalten hängt jedoch von Temperatur und Druck ab. Im überkritischen Bereich können Löslichkeiten durch Variation des Druckes und daher durch Dichteänderung variiert werden [Arm-1991, Arm-1994, Ram-1987].

Heutzutage hat die quantitative Löslichkeit von Elektrolyten in nah- und überkritischem Wasser nicht nur einen geochemischen Hintergrund [Ric-1981, Töd-1982, Val-2003] sondern ist auch von großem Interesse für chemische und technische Reaktionssysteme. Geringe Löslichkeiten bilden z.B. eines der Hauptprobleme bei der technischen Realisierung von Oxidationen in überkritischem Wasser im SCWO-Prozess, da die gebildeten Salze den Reaktor und die Zuführungen blockieren können [Hod-2004a, Hod-2004b].

Die Schmelz- und Tripelpunkttemperaturen von anorganischen Salzen liegen meistens oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers, so dass experimentell die hohe kritische Temperatur der Salze nicht erreicht wird. Die Art der Phasengleichgewichte in wässrigen Lösungen können nach Konynenburg und Scott [VanK-1970] in verschiedene Druck-Temperatur (P,T)-Diagramme eingeteilt werden. Abbildung 3.3-2 zeigt drei Topologien der kritischen Kurven, die für die Beschreibung von überkritischen wässrigen Systemen von besonderem Interesse sind.

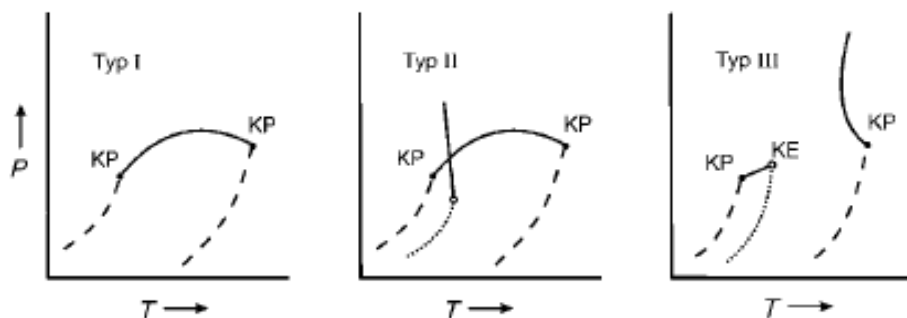


Abb. 3.3-2: P,T-Projektionen der Phasendiagramme vom Typ 1, 2 und 3 nach Scott und Konynenburg.[VanK-1970, Row-1982] Die Projektionen zeigen die kritische Kurve Flüssig-Gas(L-G)-Gleichgewicht (—), die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten (- - -) und die Dreiphasenlinie Flüssig-Flüssig-Gas(L-L-G)-Gleichgewicht (.....). KP kennzeichnet die kritischen Punkte der reinen Fluide, KE den kritischen Endpunkt [Wei-2005].

Zum Phasendiagramm Typ 1 werden solche Gemische zugeordnet, deren Reinstoffe unter allen Bedingungen vollständig mischbar sind. Dieses Verhalten tritt auf, wenn die Moleküle der Reinstoffe von ähnlicher Größe und Polarität sind. Hier werden hauptsächlich wässrige Gemische mit Ammoniak [Tsi-1965] und polaren organischen Stoffen wie Ethanol oder Aceton [Mar-1974] berücksichtigt. In dieser Gruppe befinden sich auch lösliche Salze (sogenannte Typ 1), u. a. NaCl [Bis-1989, Boo-1950, Gal-1981, Ho-2000, Tes-1998, Zim-1995], deren Löslichkeit nur von der Dichte des Wassers abhängt.

Wenn die Dampfdruckkurve einer gesättigten Lösung (d. h. die Dreiphasenlinie L-L-G (Flüssig-Flüssig-Gas) oder S-L-G (Fest-Flüssig-Gas)) die kritische Kurve des Flüssig-Gas-(L-G)-Gleichgewicht schneidet, entwickeln sich Mischungslücken, die als Unterbrechung der kritischen Kurve dargestellt werden. Solche Systeme werden zum Typ 2 oder Typ 3 des Phasendiagramms zugeordnet. In diesem Fall sind Salze in überkritischem Wasser äußerst gering oder überhaupt nicht löslich, obwohl sie bei Raumtemperatur gute Löslichkeit zeigen. Zu unlöslichen Salzen des Typs 2 zählen beispielsweise MgSO_4 und CaSO_4 .

Einige Salze sind nach ihrem Phasenverhalten bestimmten Gruppen zugeordnet und in Tabelle 3.3-1 [Val-1997] zusammengestellt. In der Gruppe löslicher Salze vom Typ 1 befinden sich viele Alkalimetallhalogenide, Erdalkalimetallhalogenide und Hydroxide [Gru-1997, Val-1997]. In Gegensatz dazu stehen unlösliche Salze vom Typ 2, u. a. die Sulfate.

Tab. 3.3-1: Klassifikation von Salzen nach ihrer Löslichkeit in überkritischem Wasser [Wei-2005].

| Typ 2 (unlöslich) | Typ 1 (löslich) |
|---|--|
| LiF, NaF | KF, RbF, CsF |
| | LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl |
| | LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr |
| CaF_2 | CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 |
| BaF_2 | BaCl_2 , BaBr_2 |
| Li_2CO_3 , Na_2CO_3 | K_2CO_3 , Rb_2CO_3 |
| Li_3PO_4 , Na_3PO_4 | K_3PO_4 |
| Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 | Rb_2SO_4 |
| MgSO_4 , CaSO_4 | |

Abbildung 3.3-3 zeigt die Löslichkeit von einigen ausgewählten Salzen im Wasser bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C bei einem Druck von 25 MPa [Let-2007].

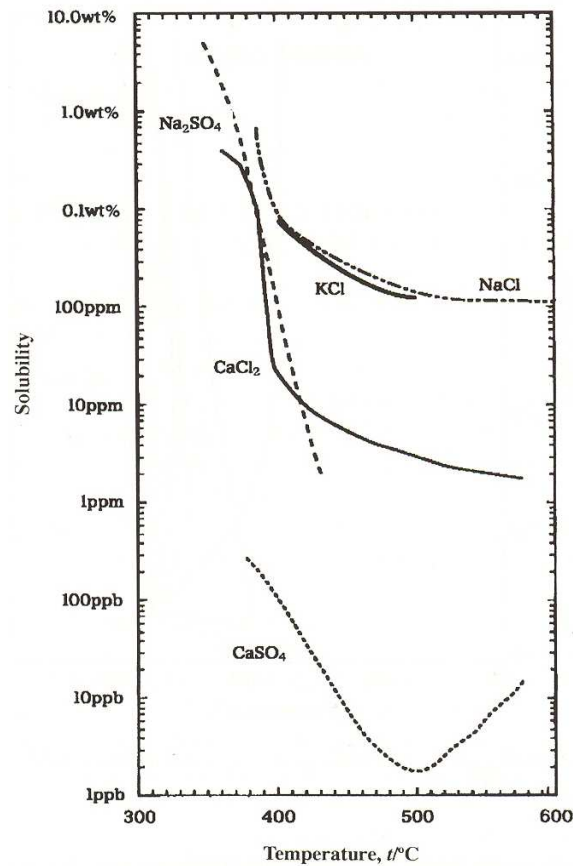


Abb. 3.3-3: Löslichkeit von Salzen in nah- überkritischem Wasser bei 25 MPa in Abhängigkeit von der Temperatur [Let-2007].

Salze wie Na_2SO_4 und Na_2CO_3 zeigen ebenfalls eine Unterbrechung der kritischen Linie des Flüssig-Gas-Gleichgewichts, die in der Nähe des kritischen Punktes des reinen Wasser auftritt. Dadurch unterscheidet sich der Unterbrechungspunkt von dem kritischen Punkt des Wassers nicht [Wei-2005, DiPi-1999].

Während man über die Löslichkeit von Salzen wie NaCl [Sch-1935, Arm-1993, Arm-1994, Bis-1986, Sha-2001, Sou-1962] und Na_2SO_4 [Boo-1950, Rog-1999, Kha-2004, Shv-2000] sehr viele Messungen in der Literatur findet, sind andere Elektrolyte, vor allem der Übergangsmetallsalze, immer noch unerforscht.

3.3-3 Salzlöslichkeit in Abhängigkeit der Dichte

Die Salzlöslichkeit in Wasser hängt stark von den Prozessbedingungen ab. Aufgrund der deutlich verringerten Dichte des Wassers fallen ionische anorganische, und unter Standardbedingung gut lösliche Salze aus. In Abbildung 3.3-4 ist die Löslichkeit von Na_2SO_4 in nah- und überkritischem Wasser als Funktion der Dichte [Rog-1999, Kha-2004] dargestellt.

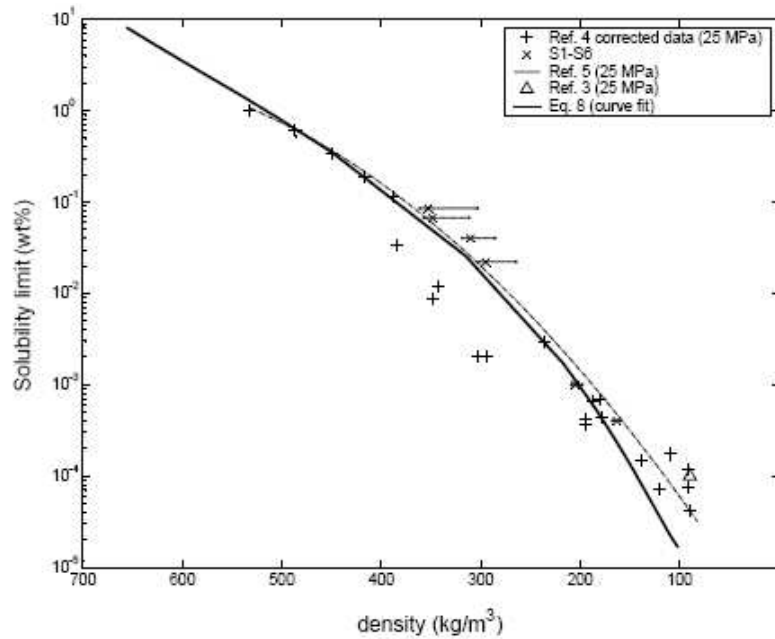


Abb. 3.3-4: Löslichkeit von Na_2SO_4 im Wasser bei einem Druck von 25 MPa in Abhängigkeit der Dichte [Kha-2004].

Nach Khan [Kha-2004] kann die Löslichkeit von Na_2SO_4 in nah- und überkritischem Wasser über ein Polynom zweiter Ordnung bezüglich der Dichte (Gl. 3.3-1) beschrieben werden:

$$\lg \left[c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (\% (\text{g g}^{-1})) \right] = -2,16 \cdot (\rho / (\text{kg m}^{-3}))^2 + 0,037 \cdot \rho / (\text{kg m}^{-3}) - 13,11 . \quad (3.3-1)$$

3.3-4 Einfluss der Salze auf die Dehydratisierung

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen wird in nah- und überkritischem Wasser nicht nur durch Druck und Temperatur, sondern auch durch den Zusatz von Elektrolyten beeinflusst [Abr-1985, Cap-2005, Fil-2003, Mon-2007, Now-2000]. Als Katalysatoren werden häufig ionische Salze benutzt. Die Zugabe von Salzen oder Säure führt zu einer deutlichen Umsatzsteigerung in einem bestimmten Zeitintervall.

Ott et al. [Ott-2005] zeigte, dass der Umsatz und die Ausbeute der Dehydratisierung und Umlagerung von Polyolen, wie z. B. 1,2-Propandiol zu Propionaldehyd, durch den Zusatz von Zink- und Kupfersulfat im Vergleich zu reinem Wasser (vgl. Abbildung 3.3-5) deutlich erhöht werden könnte.

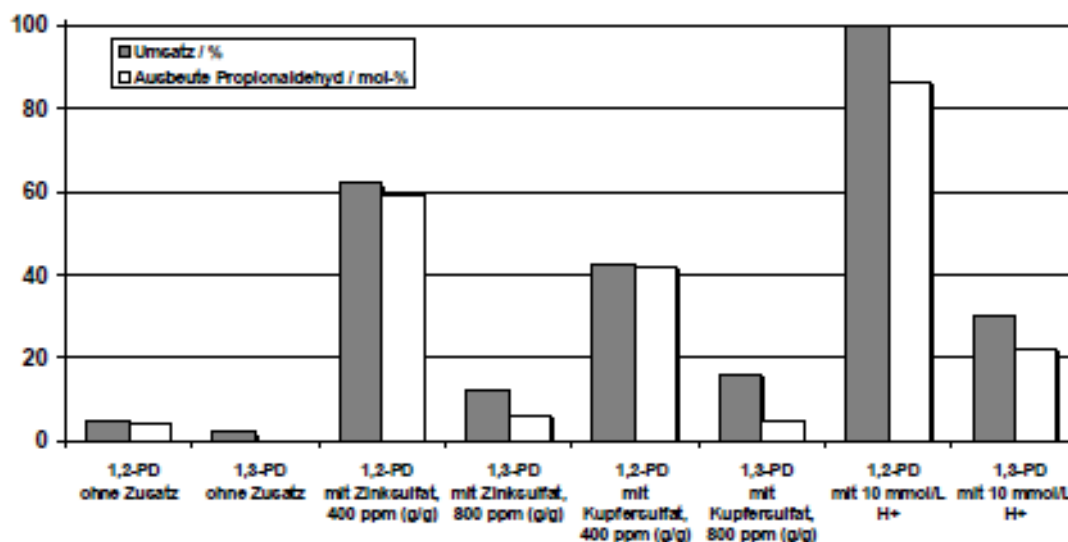


Abb. 3.3-5: Vergleich des Einflusses verschiedener Zusätze auf die Dehydratisierung wässriger 5 % (g g^{-1}) 1,2- und 1,3-Propandiol-Lösungen bei 35 MPa und 90 s. Anmerkung: 1,2-Propandiol wurde bei 320 °C und 1,3-Propandiol bei 360 °C untersucht [Ott-2005].

Die Dehydratisierung von Propandiol mit den Salzzusätzen verläuft über eine Komplexbildung zwischen dem Polyolen und den zweiwertigen Kationen im Übergangszustand (Abbildung 3.3-6) [Ott-2005].

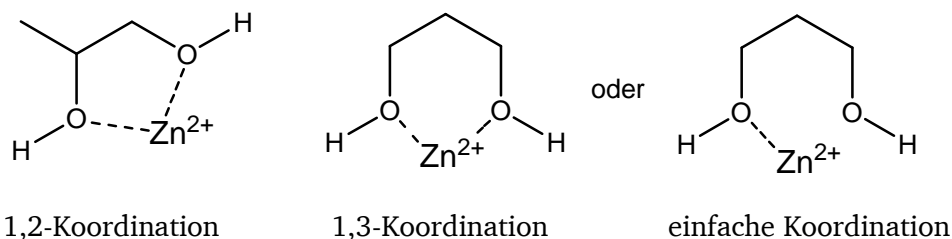


Abb. 3.3-6: Postulierte Zwischenstufen bei der Dehydratisierung von 1,2- und 1,3-Propandiolen bei Anwesenheit von Zinksulfat [Ott 2005].

Die Dehydratisierung von Propandiol mit dem Säurezusatz verläuft nach einer Protonierung der Hydroxyl-Gruppe über ein Carbeniumion [Ott-2006b].

Auf der anderen Seite haben Ott et al. [Ott 2005] gezeigt, dass die Dehydratisierung von Polyolen durch den Zusatz von Natriumsulfat praktisch komplett unterdrückt wird. Auch andere Autoren wie Henk [Hen-2004] und Kruse [Kru-2005] fanden, dass die Dehydratisierung von Alkoholen zu den entsprechenden Olefinen durch den Zusatz von Natriumsulfat in nah- und überkritischem Wasser praktisch vollständig unterbunden wird. Die Inhibierung der (protonenkatalysierten) Reaktion wird mit einer pH-Wert-Verschiebung von leicht sauer zu schwach alkalisch erklärt.

3.3-5 Der Einfluss der Ionenstärke auf die Kinetik

Chemische Reaktionen können durch die Anwesenheit von Elektrolyten in einem Reaktionsmedium wie Wasser mit großer Dielektrizitätskonstante beeinflusst werden. Die Erklärung für die positive Wirkung von Elektrolyten geben die sogenannten Salzeffekte 1. und 2. Ordnung.

Als primären Salzeffekt bezeichnet man den Einfluss der Ionenstärke auf die Kinetik: Reaktionen gleich geladener Teilchen werden durch Elektrolytzusatz begünstigt, Reaktionen entgegengesetzt geladener Teilchen werden gehemmt. Für die Reaktion des Ions A mit B in stark verdünnten Lösungen lässt sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke wie folgt quantifizieren (Gl. 3.3-2) [Ant-1997, Bal-1996, Log-1997, Ful-2003]:

$$\ln k = \ln k_0 + A \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I} \quad (3.3-2)$$

Hierbei bedeutet:

k = Geschwindigkeitskonstante mit Salzzusatz

k_0 = Geschwindigkeitskonstante ohne Salzzusatz

z_A bzw. z_B = Ladungszahl der Ionen A bzw. B

A = Konstante der Debye-Hückel-Theorie

$$I = \text{Ionenstärke} \quad I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt hierbei nur von der Ladung und der Konzentration der Ionen und nicht von deren Art ab. Daher kann dieser Effekt zur Deutung der Wirkung von Salzen wie z. B. Natriumsulfat nicht herangezogen werden.

Man spricht vom sekundären Salzeffekt wenn der Dissoziationsgrad von schwachen Säuren und Basen sich durch zugesetzte Salze, auch wenn sie kein gemeinsames Ion mit der Säure oder Base haben, erhöht. Ebenso steigt der Wert der Dielektrizitätskonstanten, die einen erheblichen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen nehmen kann. Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten - bedingt durch eine höhere Ionenstärke - begünstigt Reaktionen, die über ionische Übergangszustände laufen. Hier sei im Weiteren auf die Literatur verwiesen [Gun-2001, Mik-2002].

Da der sekundäre Salzeffekt ebenfalls von der Art der Ionen unabhängig ist, kann er zur Erklärung der Wirkung von allen Salzen auf die Reaktionen ebenfalls nicht immer herangezogen werden.

3.4 Herstellung von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure

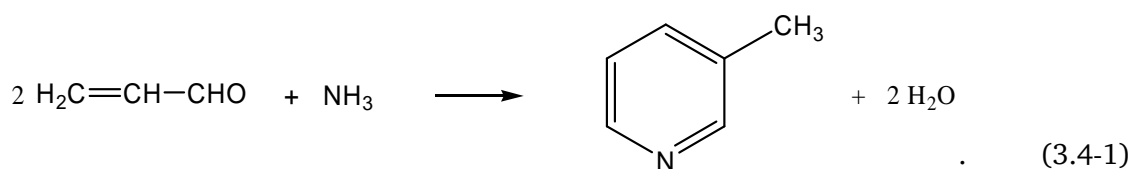
Nicotinsäure (Niacin, 3-Picolinsäure, Pyridin-3-carbonsäure, PS, Vitamin B3, Vitamin PP) und Nicotinsäureamid (Pyridinsäureamid, PA, Vitamin B3) sind besonders als Zusatz in der Lebensmittelindustrie von hohen Bedeutung. Ein Vitamin B3-Mangel kann die sogenannte Pellagra („Raue Haut“) verursachen.

Nicotinsäureamid und Nicotinsäure konnten biotechnologisch mit Hilfe von Enzymen hergestellt werden [Rei-2003]. Die Reaktion verläuft mit hoher Selektivität unter milden Reaktionsbedingungen (20 bis 40 °C, pH = 7, Atmosphärendruck). Die Mikroorganismen müssen nach einer bestimmten Zeit im Reaktor ergänzt werden, weil ihre Lebensdauer begrenzt ist. Deswegen ist die Herstellung dieser Stoffe durch einfache chemische Reaktionen von großem Interesse. Die klassischen Herstellungswege von Niacin werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

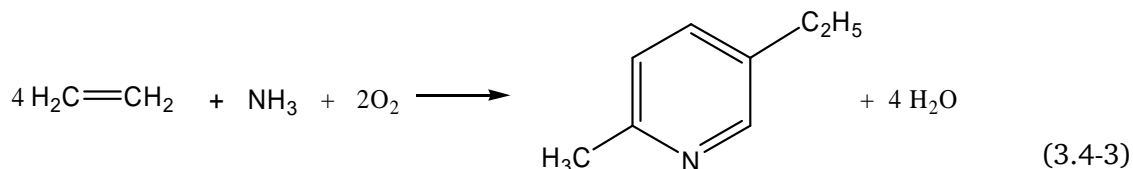
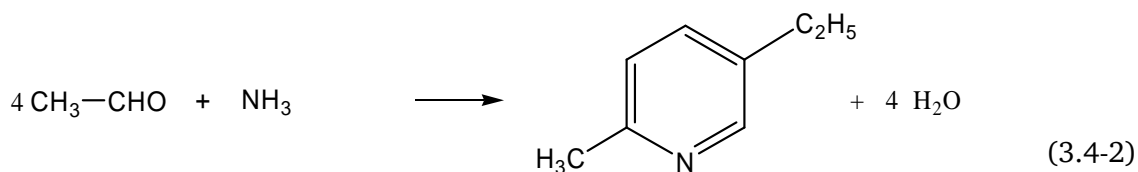
3.4.1 Klassische Herstellungswege von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure

Nicotinsäureamid und Nicotinsäure werden industriell meistens über die folgende Reaktionen hergestellt: Zuerst werden aliphatische Pyridinderivate wie 3-Methyl-Pyridin (β-Pikolin) oder 2-Methyl-5-Ethylpyridin (MEP) aus Acrolein, Acetaldehyd oder Ethylen und Ammoniak, erhalten.

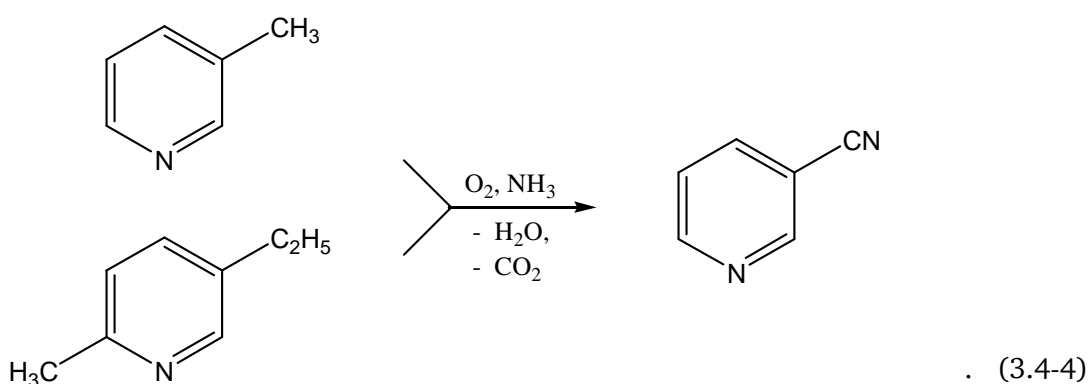
Werden Acrolein und Ammoniak als Edukte eingesetzt, so erreicht man eine Ausbeute von 3-Methyl-Pyridin zwischen 40 und 50 %. Der Prozess wird in der Gasphase durchgeführt (Gl. 3.4-1):



Acetaldehyd oder Ethylen zusammen mit Ammoniak werden zu 2-Methyl-5-Ethylpyridin (MEP) mit einer Ausbeute zwischen 70 bis 80 % - bezogen auf ihre Edukte - in flüssiger Phase umgesetzt (Gl. 3.4-2 und 3.4-3).

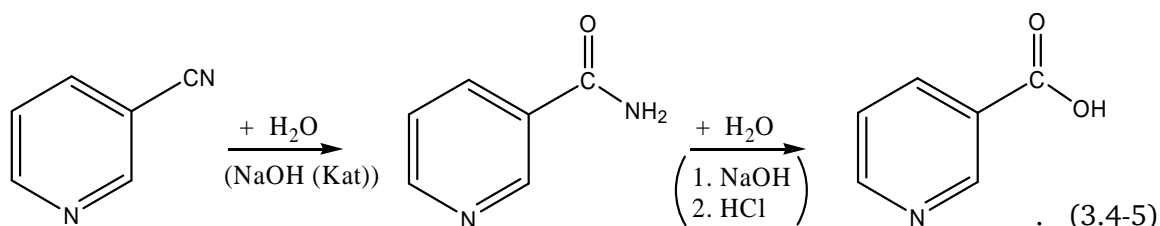


In weiteren Verfahrenstufen werden die aliphatischen Pyridinderivate (β-Pikolin und MEP) in Anwesenheit von Ammoniak zu Nicotinsäurenitril oxidiert (Gl. 3.4-4):



Diese Reaktion läuft heterogenkatalysiert - bei Temperaturen zwischen 320 und 350 °C ab, wobei Vanadiumoxid auf Aluminiumoxid (V₂O₅ / Al₂O₃) als Katalysator eingesetzt wird.

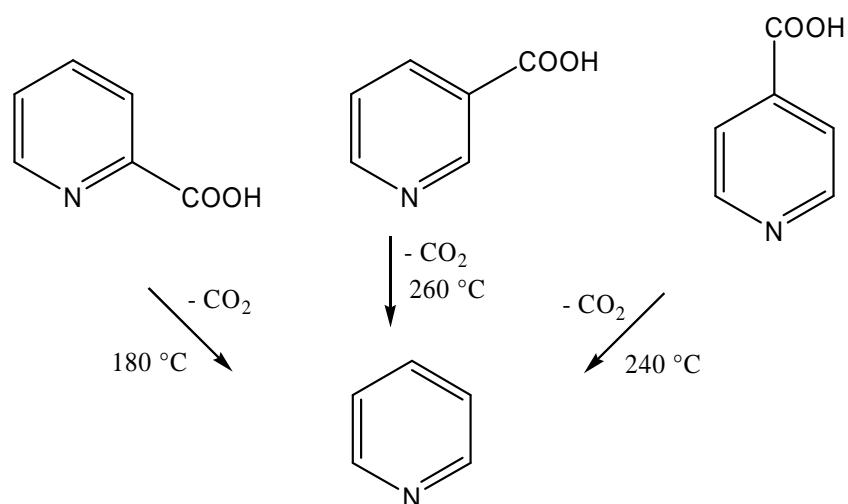
Nicotinsäurenitril wird sowohl zu Nicotinsäureamid als auch zu Nicotinsäure in wässriger Lösung unter Zusatz von Natriumhydroxid (NaOH) hydrolysiert [Gal-1948] (Gl. 3.4-5):



Die Hydrolyse wird hauptsächlich mit 10 %-iger NaOH durchgeführt [McEl-1941]. Es können auch andere Alkalien wie NH₄OH, alkalisch wirkende Salze wie Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₃BO₃, Na₃PO₄ sowie alkalische Ionenaustauscher eingesetzt werden [Bes-1976, Cao-1998, Deh-1944, Due-1942, kam-1944, Kre-1943, Kro-1949, Ric-1985, Ric-1995, Ros-1980, Sha-1998, Sis-1990]. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur mit hoher Ausbeute (96 %) zu Nicotinsäureamid. Durch eine Temperaturerhöhung wird

Nicotinsäureamid weiter zur Nicotinsäure hydrolisiert. Nachteilig ist, dass die zugesetzten Alkalien später mit Mineralsäure neutralisiert werden müssen, was zu einem stöchiometrischen Salzausfall führt.

Bei einer Nitrilhydrolyse muss beachtet werden, dass die Pyridincarbonsäuren unterschiedliche thermische Stabilität haben, die hauptsächlich von der Position der Carboxylgruppe am Pyridinring abhängig ist [Kat-1990a, Kat-1990b, Kat-1990c, Mos-1998]. Nicotinsäure ist bis zu einer Temperatur von 260 °C stabil und damit die stabilste Säure von allen Pyridincarbonsäuren. Pikolinsäure wird bereits bei einer Temperatur von 180 °C und Iso-Nicotinsäure bei einer Temperatur von 240 °C decarboxyliert (Gl. 3.4-6).



(3.4-6)

3.4.2 Hydrolyse von Nitrilen in nah- und überkritischen Wasser

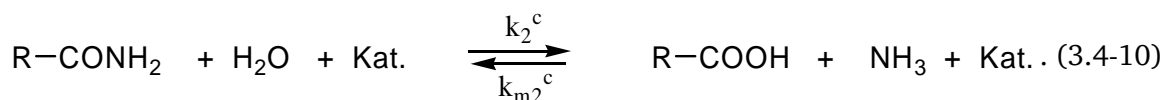
Die Hydrolyse von Nitrilen erfordert unter konventionellen Bedingungen immer einen Zusatz von Säure oder Base [Bel-1999, Dia-1974, Met-1995]. Die Reaktionszeit liegt in der Regel bei mehreren Stunden [Kar-2001].

Norton [Nor-72, Nor-73] zeigte, dass die Hydrolyse von aromatischen Dinitrilen, wie Isophthalodinitril, zu entsprechenden aromatischen Carbonsäuren bei Temperaturen bis zu 300 °C und Drücken bis zu 10 MPa in wässriger Lösung führt. Hierbei wird angenommen, dass der Prozess durch die entstehenden Carbonsäuren bzw. durch das Ammoniumsalz autokatalysiert wird. Das Verfahren stellt einen alternativen Weg zur Herstellung aromatischer Dicarbonsäuren dar, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Polyesterfasern Anwendung finden.

Die Arbeitsgruppe von Klein [An-1997, Izz-1997, Kat-1990d, Kle-1990, Kle-1997a, Kle-1997b] hat die Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril näher hinsichtlich Mechanismus der Hydrolyse in nah- und überkritischen Wasser untersucht. Die Versuche wurden im Temperaturbereich zwischen 250 bis 300 °C und bei Drücken von 4 bis 8,7 MPa in einem Autoklaven mit 4 mL Volumen bei Verweilzeiten zwischen 10 und 225 min durchgeführt. Benzonitril hat bei einer Temperatur von 300 °C und dem Druck von 8,7 MPa nach einer Verweilzeit von 225 min einen Umsatz von 96 % erreicht, während Acetonitril schon nach 180 min Verweilzeit vollständig umgesetzt war.

Klein et al. beobachteten, dass die Abnahme des Nitrils sich nicht durch einfache Potenzansätze über den ganzen Konzentrationsbereich beschreiben lässt. Wenn die Messdaten bei niedrigeren Ausgangskonzentrationen von Nitril noch mit einer Kinetik erster Ordnung angepasst werden können, trifft dies bei höheren Ausgangskonzentrationen von Nitril, in der gleichzeitig viel mehr Carbonsäure gebildet wird, nicht mehr zu. Aus diesem Grund nahm Klein zur kinetischen Beschreibung das autokatalysierte Reaktionsmodell an. Der Ablauf der Hydrolyse wurde mit folgenden Reaktionsgleichungen (3.4-7 bis 3.4-10) vorgeschlagen:





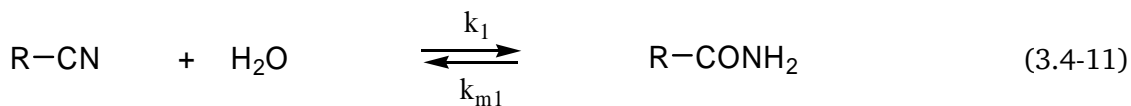
Die Geschwindigkeitskonstanten wurden an die Messwerte angepasst und sind in Tabelle 3.4-1 für die Temperaturen 250 und 300 °C angegeben.

Tab. 3.4-1: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Acetonitril/Acetamid und Benzonitril/Benzamid nach Klein [Izz-1997].

| T / °C | Edukt | k_1 / min^{-1} | k_2 / min^{-1} | $k_1^c / \text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ | $k_2^c / \text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ | $k_{m2}^c / \text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ |
|--------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|---|---|--|
| 300 | Acetonitril / Acetamide | $3,38 \cdot 10^{-3}$ | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | $6,61 \cdot 10^{-2}$ | $4,63 \cdot 10^{-1}$ | $5,43 \cdot 10^{-1}$ |
| 250 | | | $4,79 \cdot 10^{-3}$ | | $8,16 \cdot 10^{-2}$ | $6,84 \cdot 10^{-2}$ |
| 300 | Benzonitril / Benzamid | $7,44 \cdot 10^{-3}$ | $1,15 \cdot 10^{-2}$ | $1,35 \cdot 10^{-1}$ | $1,72 \cdot 10^{-1}$ | $1,7 \cdot 10^{-1}$ |

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Acetamid sind wesentlich höher als die von Acetonitril. Bei Benzonitril und Benzamid hingegen ist die Geschwindigkeit nahezu gleich. Der Grund für die niedrigere Geschwindigkeitskonstante bei der Hydrolyse von Benzamid im Vergleich zum Acetamid ergibt sich nach Klein aus der sterischen Hinderung durch die Phenylgruppe.

Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Nitrilhydrolyse wurden entweder in sehr kleinen Batchautoklaven oder Rohrreaktoren durchgeführt, so dass katalytische Wandeffekte auf die Reaktion nicht immer ausgeschlossen werden können. Aus diesem Grunde wurde die Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril im nah- und überkritischen Wasser in einer kontinuierlichen Anlage mit „technischen“ Dimensionen in der Arbeitsgruppe Vogel [Mit-1998, Krä-1999] erweitert. Hier konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse von Nitrilen ohne Mineralsäuren-Zusatz bei Temperaturen zwischen 300 und 450 °C und bei einem Druck von 23 bis 32 MPa selektiv zu den entsprechenden Amiden bzw. Carbonsäuren mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten verläuft. Für die Umsetzung von Acetonitril und Benzonitril wurden folgende Reaktionsgleichungen (3.4-11 und 3.4-12) angenommen:



Da Wasser in sehr großem Überschuss vorhanden ist ($>95\%$ (g g⁻¹)), wurde für die Modellierung der Kinetik angenommen, dass die Änderung der Wasserkonzentration während des Reaktionsablaufs vernachlässigt werden kann. Deswegen wurden die Geschwindigkeitskonstanten über einen kinetischen Ansatz pseudo-1. Ordnung ermittelt. Für 400 °C und 25 MPa sind die aus der Modellanpassung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nach Mittelstädt [Krä-1999] in Tabelle 3.4-2 angeführt.

Tab. 3.4-2: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril [Krä-1999].

| Edukt | k_1 / min^{-1} | k_{m1} / min^{-1} | k_2 / min^{-1} | k_{m2} / min^{-1} |
|-------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Acetonitril | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ |
| Benzonitirl | $4,9 \cdot 10^{-3}$ | | $6,8 \cdot 10^{-3}$ | |

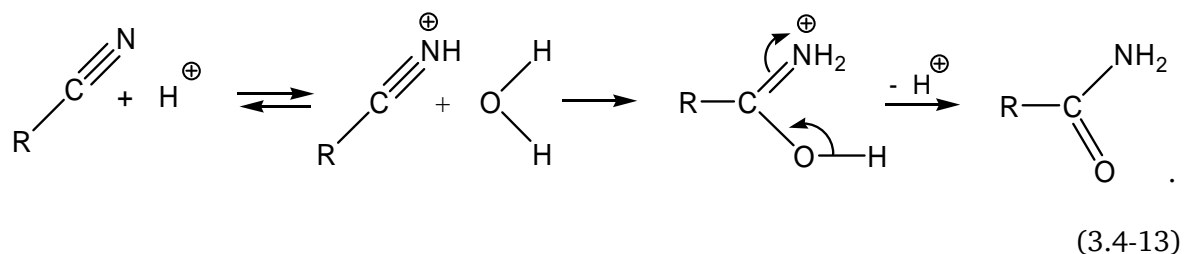
Die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstante k_1 sind für die Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril bei 400 °C fast gleich, die k_2 -Werte liegen sehr nahe beieinander. Die Hydrolyse von Benzamid weist eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit als die Acetamid-Hydrolyse auf.

3.4.3 Mechanismen der Nitrilhydrolyse

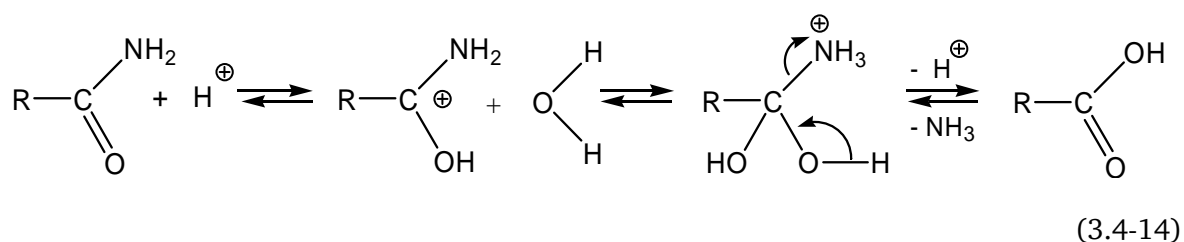
Die Hydrolyse von Nitrilen verläuft über zwei Stufen: erst zum Carbonsäureamid und dann zur Carbonsäure [Gal-1948]. Die Hydrolyse wird meist durch Zugabe von Säuren oder Basen realisiert [Jia-2004, Kri-1939, Sis-1990]. Neben dem Hauptprodukt entstehen auch Nebenprodukte wie Salze und weitere Säuren, welche bei der Aufarbeitung entfernt werden müssen.

Die allgemeinen Mechanismen der Nitrilhydrolyse in Anwesenheit von Säure und Base werden in den folgenden Schemata dargestellt.

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse wird zunächst das Nitril protoniert, wodurch im folgenden Schritt der Wasserangriff am C-Atom der Nitril-Gruppe ermöglicht wird. Nach dem Protonen-Transfer von der Hydroxyl-Gruppe zum Stickstoff und der Deprotonierung des Moleküls entsteht das Carbonsäureamid (Gl. 3.4-13)[Cla-2001]:

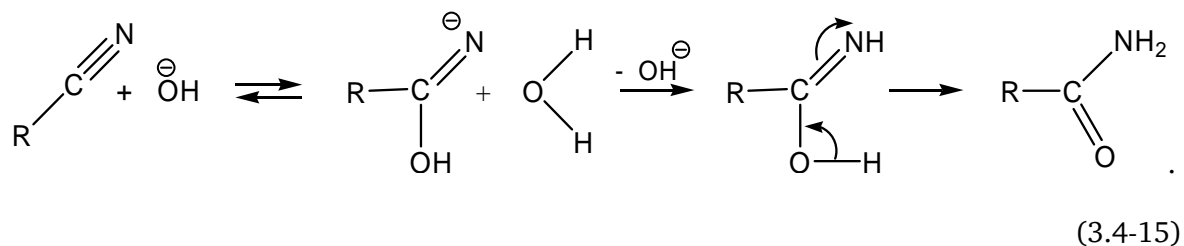


Die Nitrilhydrolyse endet oft nicht beim Amid sondern bei der Säure-Bildung [Bar-1972]. In Anwesenheit von Säure wird das Amid protoniert und so die Wasser-Addition erleichtert. Nach dem Protonen-Transfer von der Hydroxyl-Gruppe zur Amino-Gruppe und anschließender Eliminierung von Ammoniak wird die Carbonsäure gebildet (Gl. 3.4-14).

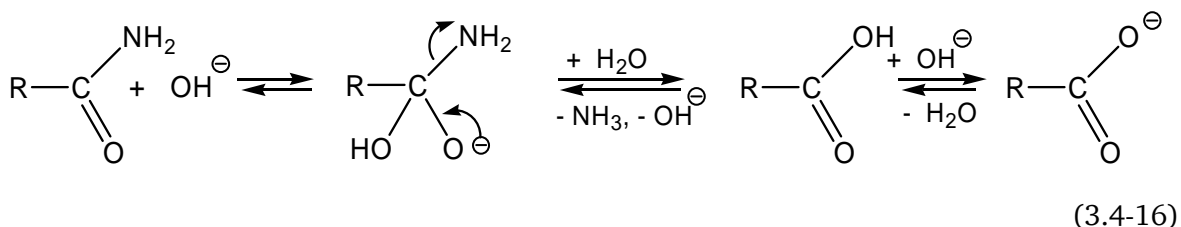


Die Hydrolyse mit einem Säure-Zusatz erfolgt in 70 %iger wässriger Schwefelsäure bei 100 °C im Zeitfenster von mehreren Stunden [Cla-2001].

In der basisch-katalysierten Nitrilhydrolyse wird das C-Atom der Nitril-Gruppe durch das Hydroxidion (freies Elektronenpaar am Sauerstoff-Atom) angegriffen. Durch die nachfolgende Protonenübertragung vom Wassermolekül zum Stickstoff mit gleichzeitiger Abspaltung des Hydroxid-Ion wird das Amid gebildet [Cla-2001]. Der Reaktionsmechanismus der basischen Nitrilhydrolyse wird im folgenden Schema 3.4-15 dargestellt:



Bei der weiteren Umsetzung des Amids unter basischen Bedingungen greift das freie Elektronenpaar des Hydroxid-Ions am Carbonyl-C-Atom des Amids an. Das entstandene Anion wird durch Abspaltung von NH_4^+ stabilisiert. Die resultierende Carbonsäure wiederum wird im basischen deprotoniert, so dass nun das Carboxylat-Ion der Säure vorliegt (Gl. 3.4-16).

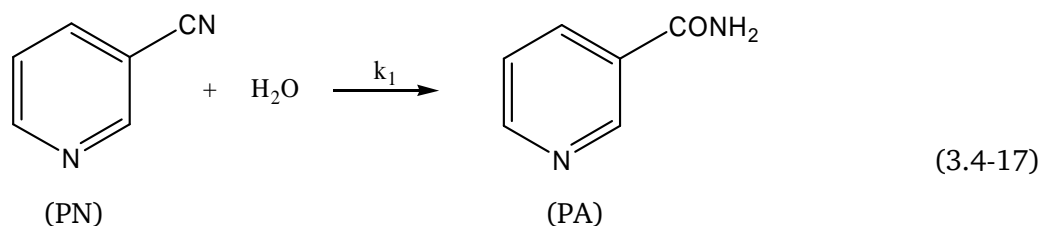


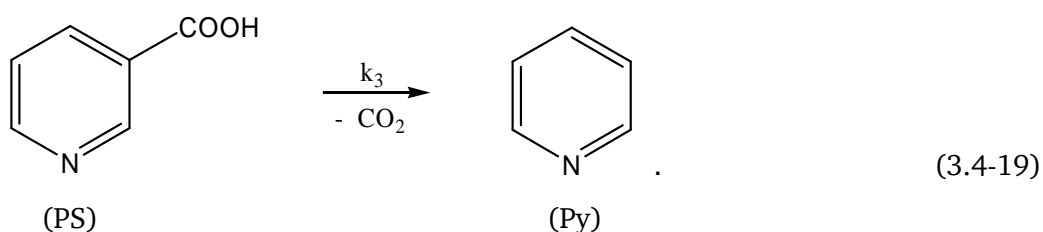
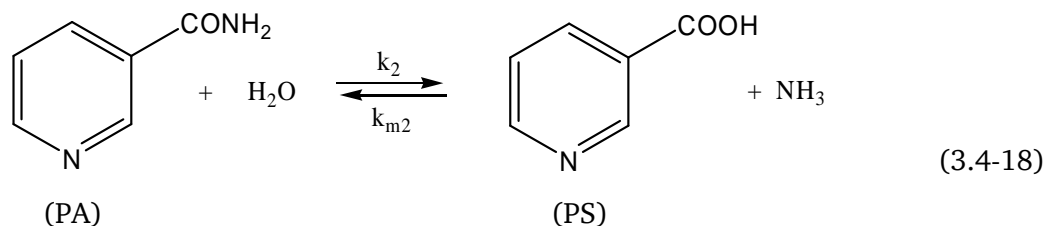
Die Hydrolyse von Nitrilen benötigt mit 10 %iger wässrigen Natriumhydroxid bei 100 °C mehrere Stunden [Cla-2001].

3.4.4 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser

Unter Normalbedingungen erfolgt die Umsetzung von Nitrilen in endlichen Zeiten nur durch Zusatz von starken Säuren oder Basen. Im Gegensatz dazu sind bei der Verwendung von nah- bzw. überkritischem Wasser als Lösungsmittel und Reaktionspartner keine Zusätze nötig, womit der Einsatz von Mineralsäuren und die anschließende Entsorgung der Salze entfällt.

In dieser Arbeit wurde die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril sowohl ohne als auch mit katalytic sauren und alkalischen Zusätzen in heißem Wasser bei höheren Temperaturen und Drücken durchgeführt. Die Hydrolyse verläuft in zwei Stufen: nach der Wasseraddition ohne Rückreaktion zu Nicotinsäureamid und - nach einer zweiten Wasseraddition - zu Nicotinsäure. Zwischen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid bildet sich ein Gleichgewicht aus. Bei Temperaturen über 260 °C wird Nicotinsäure zu Pyridin decarboxyliert [Gus-1981]. Der Prozess kann mit folgenden Reaktionsgleichungen (3.4-17 bis 3.4-19) beschrieben werden:





3.4.5 Kinetische Modellierung

Die Modellierung der Kinetik erfolgt auch hier über einen Ansatz pseudo 1. Ordnung. Wasser liegt im Überschuss zu Nicotinsäurenitril vor, so dass die zeitliche Änderung der Wasserkonzentration vernachlässigt werden kann. Einige Untersuchungen wurden auch hier mit katalytischen Mengen von Schwefelsäure oder Ammoniak durchgeführt. Da sich die Katalysatoren nach der Umsetzung von Nitrilen wieder regenerieren, kann die zeitliche Konzentrationsänderung der Katalysatoren ebenso vernachlässigt werden. Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril kann mit den folgenden kinetischen Gleichungen (3.4-20 bis 3.4-23) beschrieben werden:

$$r_{\text{PN}} = -k_1 \cdot [\text{PN}] \quad (3.4-20)$$

$$r_{\text{PA}} = k_1 \cdot [\text{PN}] - k_2 \cdot [\text{PA}] + k_{m2} \cdot [\text{PS}] \quad (3.4-21)$$

$$r_{\text{PS}} = k_2 \cdot [\text{PA}] - k_{m2} \cdot [\text{PS}] - k_3 \cdot [\text{PS}] \quad (3.4-22)$$

$$r_{\text{Py}} = k_3 \cdot [\text{PS}] \quad (3.4-23)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden auf der Basis der Konzentrations-Zeit-Funktionen mit den kinetischen Gleichungen und dem Reaktor-Modell für die Messwerte der Hydrolyse angepasst. Die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen wurde mit dem mittleren Fehlerquadrat optimiert.

4. Experimenteller Teil

4.1 Dichtebestimmung

4.1.1 Aufbau der Biegeschwingerapparatur

Die Dichtemessungen wurden in einer Dichtemessanlage durchgeführt. Kernstück der Messanlage ist der Prototyp einer Dichtemesszelle für hohe Drücke und hohe Temperaturen (DMA-HDT, der Firma Anton Paar, Graz). Der Aufbau der Dichtemessanlage ist in Abbildung 4.1-1 gezeigt.

Das DMA-HDT-System besteht aus der eigentlichen Messzelle und einem modifizierten DMA 5000-Steuerungsrechner. Die Messzelle enthält den Messschwinger, den Sensor und die Erregerspulen, einen Thermostaten mit Kühlkreislauf (für Luft- oder Wasserkühlung) und zwei Temperaturfühler (Mess- und Regeltemperatur). Der Biegeschwinger besteht aus Hastelloy C-276. Die Periodenmessung und Temperaturregelung erfolgt über den DMA-Steuerungsrechner. Diese Steuerungseinheit ist über eine serielle Schnittstelle (RS232) an einen PC mit der Software LabView[®] 7.1 von National Instruments angeschlossen, um die aktuelle Mess- und Regeltemperatur sowie die Periodendauer aufzuzeichnen.

An die Zuleitungen zu dem Biegeschwinger wurde eine Vorheizung angebaut, um den Temperaturgradient zwischen dosierender und gemessener Flüssigkeit zu minimieren. Wenn eine kalte Flüssigkeit direkt in den Biegeschwinger bei höheren Temperaturen eindosiert wird, wird das registrierte Periodensignal vom Steuerungsgerät DMA-HDT abgebrochen. Der gleiche Effekt wurde schon früher bei einem ähnlichen Biegeschwingergerät in der Arbeitsgruppe von Gmehling in Oldenburg beobachtet [Ihm-2002]. Deswegen wurde auch dort auf den Anschlussrohren am Biegeschwinger ein Alublock mit einer 500 W Heizkartusche angebracht, um den "Abknickeffekt" bei höherer Temperatur im Biegeschwinger zu verhindern. Die Vorheizung wird mit einem Temperaturregler (Julabo Typ LC5-E) gesteuert. Die Temperatur wird mit einem Multimeter (Wb Elektronik, Typ RSE 5220) im PC über die Schnittstelle RS 232 im Programm Labview[®] 7.1 gespeichert.

Der Druckaufbau im Biegeschwinger ist mit einer Spindelpresse (HIP, Serie 30.000 psi) verbunden, deren Kolben manuell gedreht werden muss, um einen bestimmten Druck zu erhalten. Für die Verbindungen werden Hochdruck-Rohre und -Ventile (Autoclave

Engineers, Serie 11.000 psi) verwendet. Die Druckmessung erfolgt über einen Drucksensor (Kobold, Typ 3349 bis 60 MPa). Das Messsignal wird mit einem Multimeter (Wb Elektronik, Typ RSE 5220) umgewandelt und über die serielle Schnittstelle am PC eingespeist. Direkt vor dem Drucksensor wurde ein Wärmetauscher für Kühlwasser eingebaut, um die Druckmembrane vor Überhitzung zu schützen.

Die gesamte Anlage wird nach jeder Versuchsreihe mit einer Vakuumpumpe (Leybold Heraeus Typ D2A mit Sensor Vacubrand Typ EVC24) evakuiert.

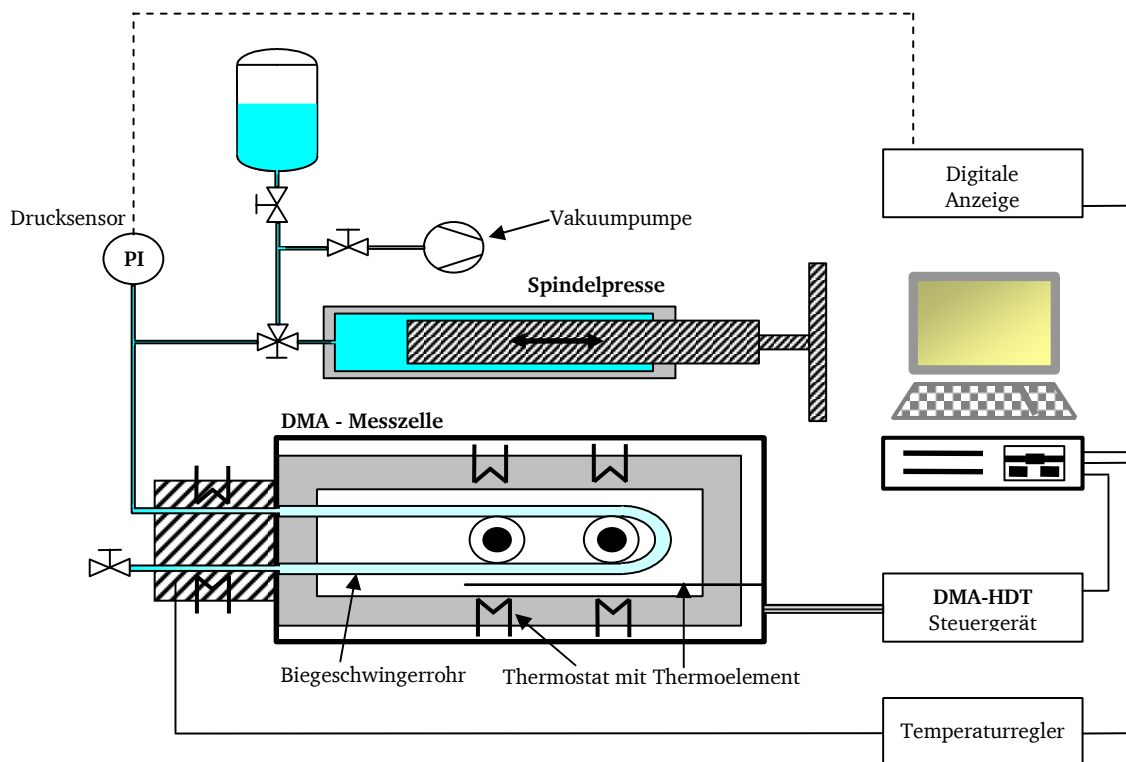


Abb. 4.1-1: Schematische Darstellung der computergesteuerten Dichtemessanlage.

4.1.2 Messgenauigkeit und Kalibrierung des Biegeschwingers

Die Genauigkeit der gemessenen Dichte ist besonders von der Messzelle abhängig. Die Temperaturen lassen sich zwischen 0 und 400 °C einstellen, die Signale der zwei eingebauten Pt100-Temperaturfühler zum Regeln und zum Messen (Auflösung ± 1 mK und Genauigkeit von ± 10 mK) werden an das Steuerungsgerät DMA-HDT übertragen.

In der Messzelle wird hauptsächlich die Periodendauer des schwingendes Rohres bestimmt, die je nach Dichte, Temperatur und Druck im Bereich zwischen 2300 und 2700 μs mit einer Auflösung von 1 ns liegt. Die Druckmessung für den Bereich bis 60 MPa wird mit einem Drucksensor der Firma Kobold gemessen; der Gesamtfehler liegt bei $\pm 0,5 \%$.

Die Reproduzierbarkeit der Dichtemessungen bei Normaldruck und Temperaturen von 25 bis ca. 100 °C liegt bei $\pm 0,5 \text{ kg m}^{-3}$. Bei höheren Drücken und Temperaturen kann aufgrund von Hystereseeffekten des Biegeschwingermaterials eine Ungenauigkeit von etwa $\pm 5 \text{ kg m}^{-3}$ beobachtet werden.

Die Genauigkeit der Dichtemessung hängt nicht nur von der Genauigkeit der Temperatur, Druck und Periodendauer ab, sondern auch von der Reinheit der Kalibriersubstanzen und den Referenzsubstanzen. Als Referenzsubstanzen wurden Wasser und Helium, die bei Temperaturen zwischen 0 und 400 °C und Drücken bis zu 50 MPa vermessen wurden. An die Kalibrierungsmesspunkte (Temperatur, Druck und Periodendauer) wurde eine Kalibrierungsgleichung mit 14 Parameter mittels multilinearer Regression angepasst [Ihm-2001, Ihm 2002]. Mit Hilfe dieser Gleichung (4.1-1) wurde anschließend bei den Messungen die Dichte aus der Periodendauer, der Temperatur und dem Druck berechnet:

$$\rho / (\text{kg m}^{-3}) = A / (\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-2}) \cdot \tau^2 + B / (\text{kg m}^{-3}) \quad (4.1-1)$$

$$A = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot P + a_5 \cdot P^2 + a_6 \cdot P \cdot T \quad (4.1-2)$$

$$B = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3 + b_4 \cdot P + b_5 \cdot P^2 + b_6 \cdot P \cdot T. \quad (4.1-3)$$

Zur besseren Anpassung der Kalibrierungsgleichung werden die 143 Messpunkte von Wasser und Helium in zwei Temperaturbereiche eingeteilt. Der erste Bereich umfasst 25 bis 320 °C und der zweite Bereich 320 bis 400 °C. In den Tabellen 4.1-1 und 4.1-2 sind für die zwei Temperaturbereiche die angepassten Gleichungsparameter gezeigt, mit denen die Dichte aus Periodendauer, der Temperatur und dem Druck berechnet wurden.

Tab. 4.1-1: Biegeschwingerparameter (genannte 4-1 bis 4-3) für den Temperaturbereich von 25 bis 300 °C.

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|--|----------------|--|---------------|
| $a_0 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2})$ | 1,02542167 E-6 | $b_0 / (\text{kg m}^{-3})$ | -5,6830748586 |
| $a_1 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-1})$ | -2,982 E-10 | $b_1 / (\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1})$ | 2,444 E-4 |
| $a_2 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-2})$ | 5,489 E-14 | $b_2 / (\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-2})$ | -7,544 E-7 |
| $a_3 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-3})$ | 0 | $b_3 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-3})$ | 0 |
| $a_4 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-1})$ | -4,155 E-12 | $b_4 / (\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1})$ | 4,749 E-6 |
| $a_5 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-2})$ | 0 | $b_5 / (\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-2})$ | 7,295 E-10 |
| $a_6 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-1} \text{K}^{-1})$ | -1,002 E-15 | $b_6 / (\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1} \text{K}^{-1})$ | 1,151 E-8 |

Tab. 4.1-2: Biegeschwingerparameter (genannte 4-1 bis 4-3) für den Temperaturbereich von 320 bis 400 °C.

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|--|----------------|--|-------------|
| $a_0 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2})$ | 7,74472284 E-7 | $b_0 / (\text{kg m}^{-3})$ | 4,09573949 |
| $a_1 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-1})$ | 1,256 E-9 | $b_1 / (\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1})$ | 9,676 E-03 |
| $a_2 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-2})$ | -2,235 E-12 | $b_2 / (\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-2})$ | -1,4047 E-5 |
| $a_3 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-3})$ | 0 | $b_3 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{K}^{-3})$ | 0 |
| $a_4 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-1})$ | -4,551 E-11 | $b_4 / (\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1})$ | -2,6279 E-4 |
| $a_5 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-2})$ | 1,449 E-14 | $b_5 / (\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-2})$ | 6,6699 E-8 |
| $a_6 / (\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-1} \text{K}^{-1})$ | 5,167 E-14 | $B_6 / (\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1} \text{K}^{-1})$ | 3,4767 E-7 |

Aufgrund der schon erwähnten Drifterscheinungen des Biegeschwingers ist jedoch in größeren Abständen (üblich sind sechs bis neun Monate) eine Neukalibrierung notwendig. Dazwischen kann die vorhandene Kalibrierung bei kleineren Drifterscheinungen durch Parallelverschiebung (Veränderung des Parameters b_0) an ausgewählten Referenzpunkten, wie beispielsweise das Vakuumsignal, angepasst werden [Ihm-1999].

4.1.3 Ablauf der Messungen

Für die Hochdruckmessungen werden 70 cm^3 entgaste Messflüssigkeit oder komprimiertes Gas benötigt. Für Atmosphärendruckmessungen reichen ca. 20 cm^3 . Die Flüssigkeiten werden durch ca. 10 minütiges Sieden entgast. Die Gemische werden mit Helium gespült und zusätzlich bis kurz vor dem Siedepunkt der niedrig siedenden Mischungskomponente erhitzt.

Bei dieser Biegeschwingerapparatur werden Temperaturen und Drücke manuell eingestellt. Die Temperaturen und Drücke werden vom niedrigen bis zum maximalen Wert vorgegeben. Die Messungen werden meist bei konstanter Temperatur mit verändertem Druck zwischen 5 und 40 MPa in Abständen von 5 MPa durchgeführt.

Alle Messdaten wie Temperatur, Druck und Periodendauer werden nach je 2 Sekunden über einen Computer mit dem Programm LabView[®] 7.1 aufgenommen und als Textdatei gespeichert. Um die richtigen Messwerte einer Reihe schnell zu finden, werden die konstanten Messwerte zusätzlich mit einer Markierung 100 während der Messung gespeichert. Das Hauptfenster des Aufnahmeprogramms ist in Abbildung 4.1-2 dargestellt.

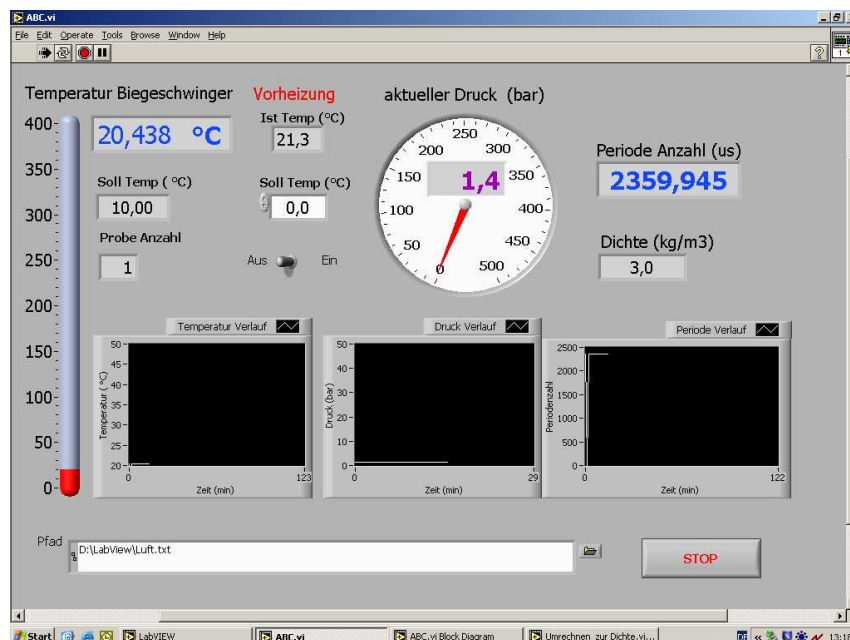


Abb. 4.1-2: Hauptfenster des Aufnahmeprogramms.

Ist der Maximaldruck erreicht, wird der Druck bei eingeschalteter Kühlung direkt vor dem Drucksensor reduziert und dann eine neue, höhere Solltemperatur eingestellt. Dies wird bis zur höchsten Temperatur und zum höchsten Druck wiederholt. Nach der letzten gemessenen Temperatur wird diese auf Minimaltemperatur zurückgesetzt und der Druck auf Minimaldruck reduziert. Ein vereinfachtes Fließbild zum Ablauf der Messung zeigt Abbildung 4.1-3.

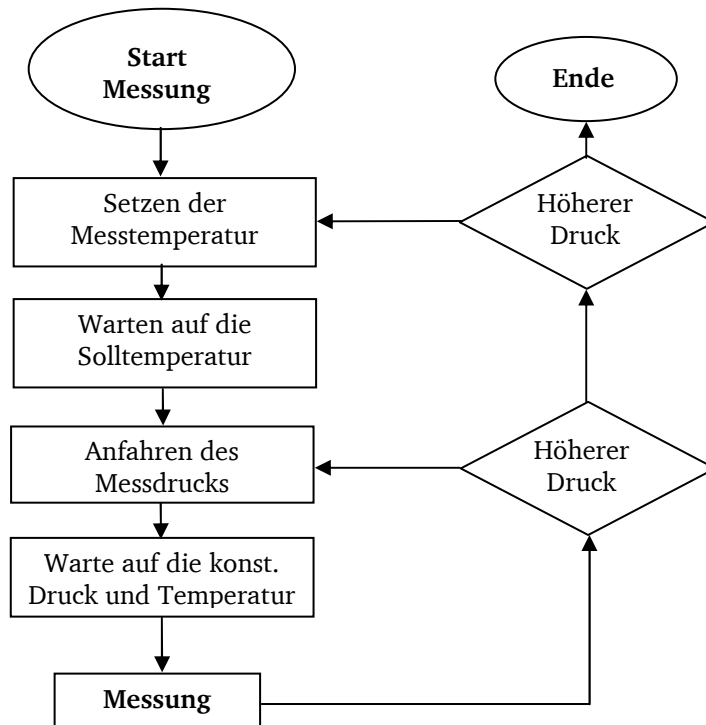


Abb. 4.1-3: Schema des Ablaufs einer automatischen Dichtemessung.

4.2 Salzlöslichkeit

4.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Salzlöslichkeitsuntersuchungen in nah- und überkritischem Wasser werden in der schematisch dargestellten kontinuierlichen Hochdruckapparatur (siehe Abbildung 4.2-1) durchgeführt.

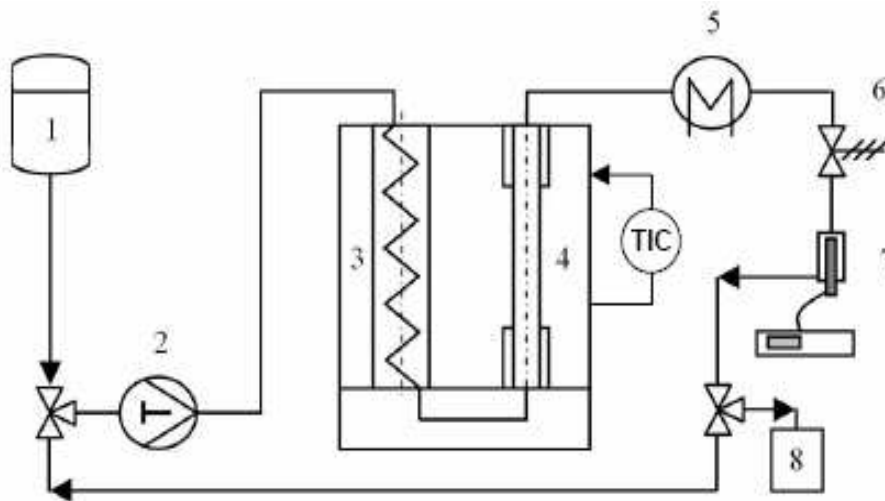


Abb. 4.2-1: Fließbild der verwendeten Hochdruckanlage zur Bestimmung der Salzlöslichkeit, 1: Vorratsbehälter für Wasser, 2: HPLC-Pumpe, 3: Vorheizung, 4: Verweilzeit-Rohr mit dem zu untersuchenden Salz, 5: Wärmetauscher, 6: Überströmer, 7: Leitfähigkeitsmesszelle, 8: Probenahme.

Das Herz der Anlage ist ein Strömungsrohr aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4404), der von der Firma HIP als fertiges Stückrohr (ID 1,08 cm, OD 1,88 cm, H 20,7 cm) mit zwei 1/4" Hochdruck-Anschlüssen bezogen wurde. Im Reaktor liegt das zu untersuchende Salz vor. Die Anlage ist mit einer HPLC-Pumpe (Latek P 700, 10 mL-Pumpenkopf) ausgerüstet, die destilliertes Wasser aus einem Vorratsbehälter oder die Salzlösung im Rücklauf fördert. Alle Untersuchungen in dieser Arbeit werden mit der Fördermenge von 3 mL min^{-1} durchgeführt.

Zwischen Pumpe und Reaktor befindet sich eine Vorheizung, gefertigt aus einem 1,8 m langen 1/8"-Rohr mit 2 mm Innendurchmesser. Dieses Rohr liegt in einer Nut von 2 mm Tiefe und ist spiralförmig in einen Aluminiumzylinder gefräst. Eine 500 W-Heizpatrone in der Mitte des Zylinders liefert die notwendige Heizenergie. Der Vorheizungszyylinder und das Rohr mit dem zu untersuchenden Salz sind gemeinsam in einem weiteren Alublock platziert, der dreifach in der Höhe des Durchmessers des Aluminiumzylinders und des

Reaktorrohr geteilt wurde. In der Ummantelung an der Reaktorseite befinden sich zwei elektrische 500 W-Heizpatronen, dazu ein Widerstandselement Pt-100. Die Temperatur wird über einen Temperaturregler (Julabo, Typ LC5-E) konstant gehalten.

Die gesättigte Salzlösung wird direkt nach dem Verlassen des Rohres mit dem untersuchenden Salz in einem Doppelrohrwärmetauscher mit Brauchwasser auf Umgebungstemperatur gekühlt. Der Druck wird über ein federbelastetes Überströmventil eingestellt und am Manometer der HPLC-Pumpe abgelesen. Nach der Entspannung wird die Leitfähigkeit der Lösung im fließenden Rohr gemessen, um den Löslichkeitsverlauf allgemein zu kontrollieren sowie den Moment des Sättigungszustandes und die Probenentnahme für die weiteren genaueren ICP-Messungen darzustellen.

Die verwendete Apparatur lässt Temperaturen bis 400 °C (im Aluminiumblock) und Drücke bis 40 MPa zu. Ein Bild der Anlage zur Bestimmung der Salzlöslichkeit zeigt Abbildung 4.2-2.

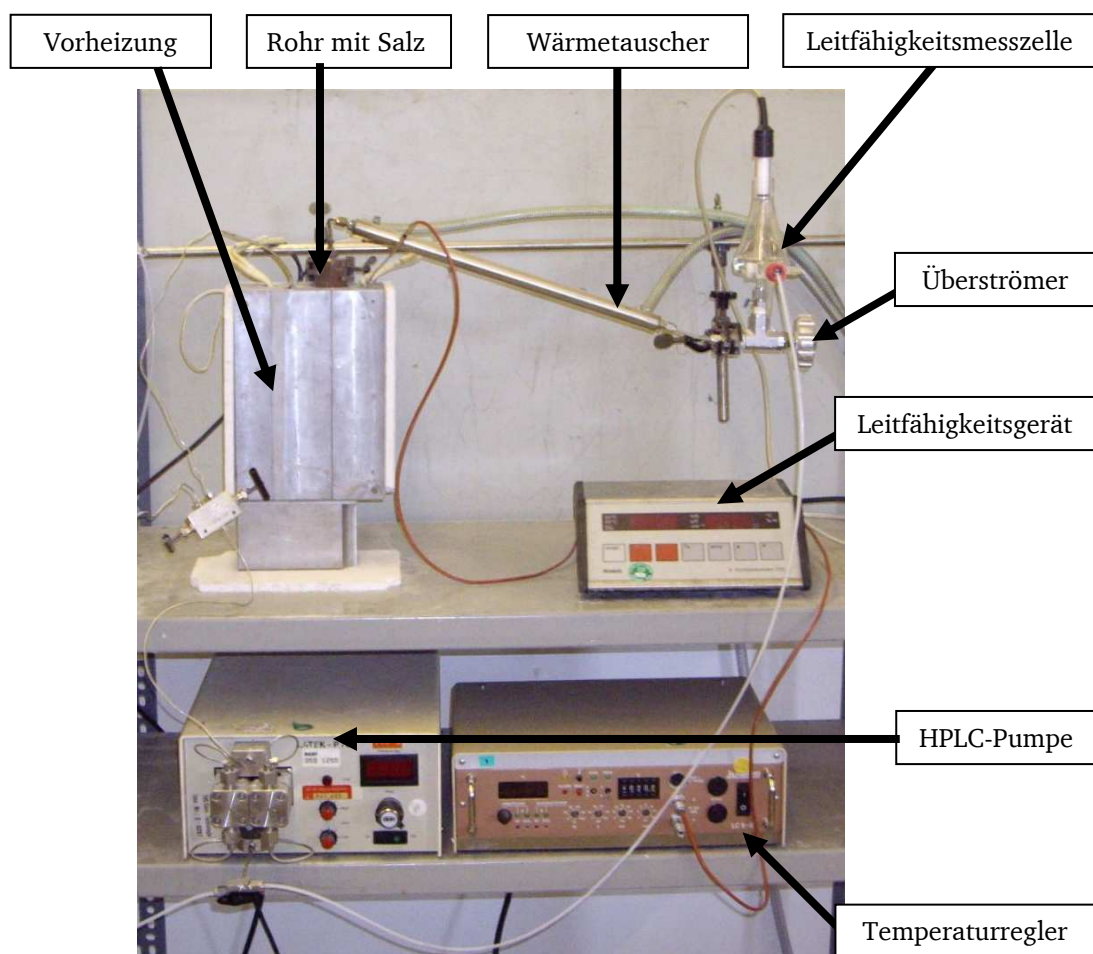


Abb. 4.2-2: Foto der Anlage zur Bestimmung der Salzlöslichkeit.

4.2.2 Durchführung der Löslichkeitsuntersuchung

Vor Messbeginn wurde das Strömungsrohr mit dem zu untersuchenden Salz (Na_2SO_4 , MgSO_4 oder ZnSO_4) aufgefüllt. Dann wurden die Temperatur-Sollwerte zwischen 300 und 400 °C mit dem Julabo-Regler eingestellt und die Regelung aktiviert. Während der Aufheizphase wurde Brauchwasser als Kühlmedium verwendet. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht wurde, wird destilliertes Wasser mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (Latek P 700) in die Anlage gefördert. Etwa 5 bis 10 Minuten nach Einschalten der Pumpe wird der gewünschte Druck zwischen 20 MPa und 40 MPa erreicht. Der Durchfluss wird auf einen Wert von etwa 3 mL min^{-1} eingestellt. Die Lösung wird zunächst für ca. 30 Minuten im Abfallbehälter gesammelt und dann, nach einer anderen Einstellung des Dreiwegehahnes, im Kreislauf über das Salzbett gefördert. Wenn die Leitfähigkeitwerte mehr als 30 Minuten konstant blieben, wurde eine Probe für weitere ICP-Messung genommen.

Am Ende jeder Messung wird die Apparatur mit destilliertem Wasser ca. 30 Minuten gespült, Pumpe und Reaktorheizung ausgeschaltet, der Druck entspannt, das Brauchwasser abgeschaltet.

4.2.3 Durchführung der quantitativen Analysen

Während der Untersuchung wird kontinuierlich näherungsweise die Löslichkeit des zu untersuchenden Salzes durch Leitfähigkeitsmessung der austretenden Lösung bestimmt. Durch diese Messung sollte gezeigt werden, ob die wässrige Lösung den Sättigungszustand unter Versuchsbedingungen erreicht hat.

Die genaueren Löslichkeitswerte des zu untersuchenden Salzes werden durch die Konzentrationsbestimmung von Kationen wie Na, Mg, Zn in einer hoch selektiven ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie) - durchgeführt. Die Messungen wurden von Frau Dr. Brockmann, im Fachbereich Materialwissenschaft der TU Darmstadt, durchgeführt.

4.3 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril

4.3.1 Hochdruck-Strömungsrohr-Apparatur

Zur Durchführung der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril wurde die in Fließbild 4.3-1 gezeigte, kontinuierliche Hochdruckanlage verwendet.

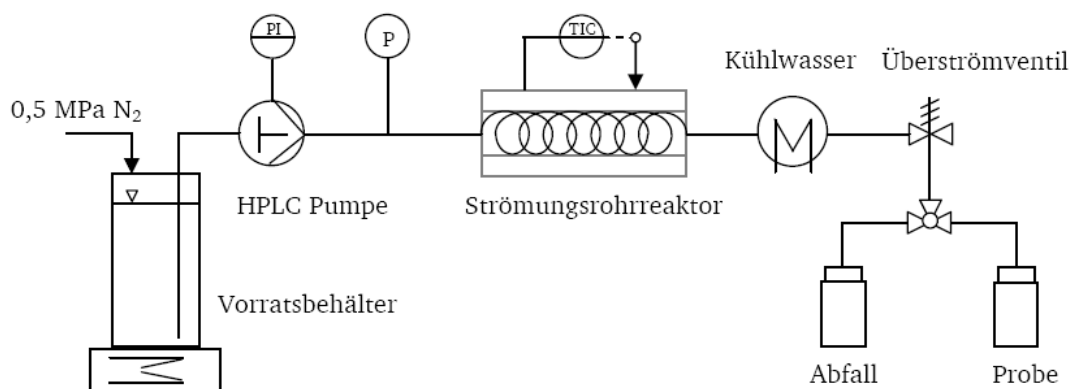


Abb. 4.3-1: Fließbild des Hochdruck-Strömungsrohr-Reaktorsystems.

Die Lösung wird aus dem Edelstahl-Vorratsbehälter mit ca. 4 bar Stickstoff-Überdruck mittels einer HPLC-Pumpe (Latek P 700) mit 10 mL-Pumpenkopf in die Strömungsapparatur gefördert. Als Reaktor dient ein Strömungsrohr aus Edelstahl (1.4401) mit 7,8 mL Volumen. Der Rohrreaktor ist spiralförmig in einen Aluminiumzylinder eingebettet, in dessen Mitte sich eine 500 W-Heizpatrone befindet, um eine gute Wärmeübertragung zu ermöglichen. Zusätzlich wird um den Aluminiumzylinder mit eingelassenem Reaktor ein Mantel aus zwei Aluminiumhalbschalen angebracht und mit Mineralwolle isoliert. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Thermoelement im Inneren des Aluminiumzylinders. Ein weiteres Thermoelement erfasst die Temperatur in den Aluminiumhalbschalen. Mit Hilfe eines Doppelrohrwärmetauschers wird das Gemisch gekühlt. Der Druck wird über ein Überströmventil eingestellt und an einem Manometer abgelesen. Nach dem Überströmventil besteht die Möglichkeit über einen Dreiwegehahn zwischen der Probeentnahme und dem Abfallbehälter zu wählen.

Für eine höhere Feed-Konzentration von Nicotinsäurenitril in Ammoniak wurde der Vorratsbehälter sowie die Pumpenkolben der HPLC-Pumpe auf 50 °C temperiert.

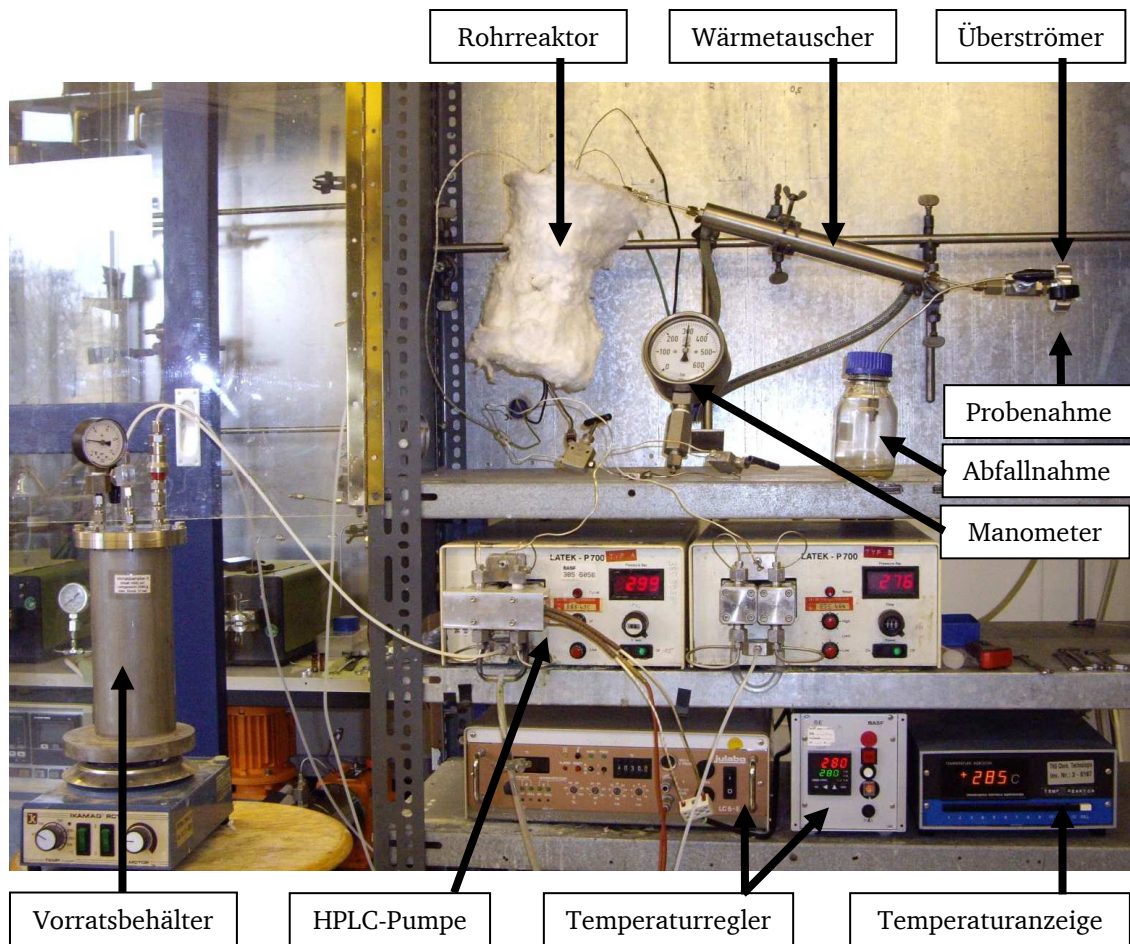


Abb. 4.3-2: Hochdruck-Strömungsrohr-Apparatur.

4.3.2 Durchführung der Hydrolyse

Die Reaktionslösungen wurden für das Nicotinsäurenitril in je einem 1 L-Messkolben angesetzt. Verarbeitet wurden folgende Lösungen:

Konzentration der Feedlösung:

- 0,5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril in
 - reinem Wasser
 - wässriger Schwefelsäure: 10 mmol L^{-1}
 - Ammoniak: 5 mmol L^{-1} ; 50 mmol L^{-1} ; $1,17 \text{ mol L}^{-1}$; $5,88 \text{ mol L}^{-1}$; $14,7 \text{ mol L}^{-1}$
- 5 % Nicotinsäurenitril in konz. Ammoniak
- 10 % Nicotinsäurenitril in konz. Ammoniak
- 15 % Nicotinsäurenitril in konz. Ammoniak

Mit Hilfe der Dichten von Wasser oder Ammoniaklösungen wird unter Reaktionsbedingungen und dem gegebenen Reaktorvolumen nach Gleichung 4.3-1 die Fördermenge der HPLC-Pumpe für die entsprechende Verweilzeit berechnet:

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{LM,Reaktor}}{\dot{V} \cdot \rho_{LM,NTP}} \quad (4.3-1)$$

τ : mittlere Verweilzeit / s

ρ : Dichte / g mL⁻¹

V_R : Reaktorvolumen / mL

\dot{V} : Volumenstrom / mL s⁻¹

Vor Beginn einer Messung wird die Apparatur 10 Minuten mit Wasser gespült. Anschließend werden am Überströmventil der gewünschte Messdruck, an der HPLC-Pumpe der gewünschte Fluss und am Temperaturregler die gewünschte Reaktortemperatur eingestellt. Um den stationären Zustand zu gewährleisten, wird die gesamte Reaktionsapparatur mit der fünffachen Verweilzeit des zu messenden Mediums bei Reaktionsbedingungen durchströmt. Vor Beginn einer Messung wird der Strang zur Probenentnahme gespült und anschließend ca. 10 mL Probe entnommen. Der Gesamtfluss wird anhand der erhaltenen Probenmasse über die Zeit kontrolliert.

4.3.3 HPLC – Analytik von Produkten der Nitrilhydrolyse

Mit einer HPLC-Anlage werden die einzelnen Substanzen durch Einsatz von Referenzsubstanzen identifiziert. Die Kalibriergeraden werden durch Messungen von Lösungen mit bekannten Konzentrationen erstellt. Über die Signalfläche der Peaks wird die Konzentration der Produkte bestimmt. Die Proben werden in HPLC-Flaschen überführt und mittels HPLC quantitativ ausgewertet.

Wegen des sehr empfindlichen UV-VIS-Detektors werden die Proben mit hohen Konzentrationen von 5, 10 und 15 % (g·g⁻¹) mit Wasser verdünnt, so dass maximal 1 % (g·g⁻¹) Nicotinsäurenitril, Nicotinsäureamid, Nicotinsäure oder Pyridin enthalten sind.

Analysenbedingungen:

Trennsäule: Zorbax SB-C18; 4,6 mm; ID x 250 mm; (5 μ m),
Firma: Agilent
Eluent: 60 % (cm³ cm⁻³) Methanol / 40 % (cm³ cm⁻³) (0,5 % (g g⁻¹) KH₂PO₄,
pH=7,0)
Eluentendurchfluss: 0,8 cm³ min⁻¹
Säulentemperatur: 50 °C
Injektionsvolumen: 2 μ L
UV-VIS Detektor: Dioden Array Detector 168, Firma Beckman Coulter
Eluentenpumpe: Pump 125 Solvent, Firma Beckman Coulter
Autosampler: Injector 507e, Firma Beckman Coulter
Entgaser: Modell ERC-3312, Firma ERMA

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software 32 Karat, System Gold, der Firma Beckman Coulter.

Tab. 4.3-1: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen, analysiert unter den oben angeführten Messbedingungen.

| Substanz | Wellenlänge / nm | Retentionszeit / min |
|--------------------|------------------|----------------------|
| Nicotinsäure | 264 | 3,13 |
| Nicotinsäureamid | 264 | 3,73 |
| Nicotinsäurenitril | 264 | 4,53 |
| Pyridin | 256 | 5,52 |

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Dichtebestimmung

Stoffe wie Wasser, Methanol, Aceton, Essigsäure oder ihre wässrige Mischungen im überkritischen Zustand fallen unter die Kategorie "green solvents". Diese sind wenig toxisch, gut abbaubar und preiswert. Sie spielen als Lösungsmittel, Reaktionspartner und/oder Katalysator, besonders im nah- und überkritischen Bereich, eine wichtige Rolle.

Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit die Dichten von Methanol, Aceton, Essigsäure, Glycerin und ihre wässrigen Mischungen bei verschiedenen Konzentrationen in der Biegeschwinger-Apparatur in einem weiten Temperatur- und Druckbereich vermessen. Die Zusammensetzungen der Mischungen sind in Massenprozent in Tabelle 5.1-1 dargestellt.

Tab. 5.1-1: Übersicht über die Messbereiche bei der Dichtebestimmung.

| System | Temperatur / °C | Druck / MPa | Anteil / % (g g ⁻¹) |
|---------------------|-----------------|-------------|---------------------------------|
| Methanol - Wasser | 50 - 400 | 1 - 50 | 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1 |
| Aceton - Wasser | 50 - 400 | 1 - 50 | 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1 |
| Glycerin - Wasser | 50 - 400 | 1 - 50 | 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1 |
| Essigsäure - Wasser | 50 - 400 | 1 - 50 | 0,1; 0,3 |

Die Dichten dieser wässrigen Lösungen sind unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen kaum bekannt. Dies liegt daran, dass der Messaufwand sehr hoch ist und auch daran, dass sich viele organische Stoffe im nah- und überkritischem Wasser, während der für die Dichtemessung benötigten Messzeit, stofflich, verändern.

Durch Henk [Henk-2005], Kruse [Kruse-2005] und Ott [Ott-2005] ist bekannt, dass die unerwünschte Dehydratisierung von Alkoholen im nah- und überkritischen Wasser zu den entsprechenden Olefinen durch Zusatz von Natriumsulfat praktisch vollständig unterbunden werden kann. Deshalb können binäre Mischungen von Alkoholen mit Wasser hinreichend lange durch die Zugabe kleiner Mengen von Natriumsulfat stabil bleiben, so dass sie einer Dichtemessung zugänglich werden. Dieses Phänomen kann mit einer pH-Verschiebung durch den Natriumsulfatzusatz von leicht sauer zu schwach alkalisch erklärt werden [Ott-2005].

5.1.1 Methanol – Wasser

Vor dem Einsatz der zu vermessenden Gemische in der Biegeschwinger-Apparatur, wurden die Dichten von reinen Methanol und 50 % Methanol-Wasser Gemisch bestimmt. Durch die Abweichung der berechneten Dichte mit den veröffentlichten Dichtedaten kann die benutzte Apparatur beurteilt werden.

In Abbildung 5.1-1 werden die gemessenen Dichten von Methanol bei verschiedenen Temperaturen zwischen 50 und 380 °C in Abhängigkeit des Druckes, zusammen mit den veröffentlichten Dichtedaten von NIST und von anderen Autoren [Baz-2007, Goo-1987, Mac-1983, Str-1986], dargestellt.

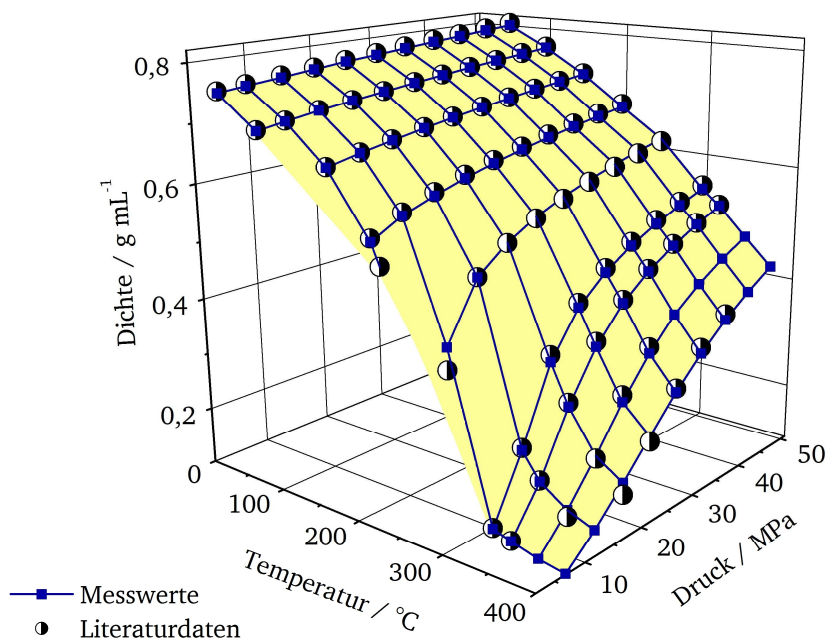


Abb. 5.1-1: Dichte von 100 %igen (g g^{-1}) Methanol bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des Druckes, zusammen mit den veröffentlichten Dichtedaten anderer Autoren [Baz-2007, Str-1986].

Die gemessenen Dichten von reinem Methanol sind bis 320 °C im Rahmen der Fehlergrenze der veröffentlichten Dichtedaten anderer Autoren [Baz-2007, Str-1986]. Bei Temperaturen über 350 °C lagen die Messwerte außerhalb der Fehlergrenze von 2 %. Dieser Unterschied kann damit begründet werden, dass sich Methanol bei höheren Temperaturen zersetzt. Die bei der Dehydratisierungsreaktion entstandenen und nun gelösten Gase verringern die Dichte. Zudem ist bekannt, dass die Dichte nahe am und oberhalb des kritischen Punktes stark temperatur- und druckabhängig ist. Die kleinen

Temperatur- oder Druckunterschiede können die Dichte im überkritischen Zustand stark verändern. Der kritische Punkt von Methanol liegt bei 239,5 °C und 8,1 MPa.

Gase und überkritische Fluide sind kompressionsfähig. Diese Eigenschaft besitzt auch überkritisches Methanol, so dass der Realgasfaktor Z für überkritisches Methanol aus der Zustandsgleichung für ideale Gase (Gl. 5.1-1) berechnet werden kann.

$$Z = \frac{p \cdot \bar{V}}{R \cdot T} \quad (5.1-1)$$

\bar{V} Molvolumen / L mol⁻¹

In Abbildung 5.1-2 sind die berechneten Realgasfaktoren für überkritisches Methanol zusammen mit den veröffentlichten Realgasfaktoren anderer Autoren [Abd-2005, Nis-2005, Baz-2007, Str-1986] in Abhängigkeit des Druckes dargestellt.

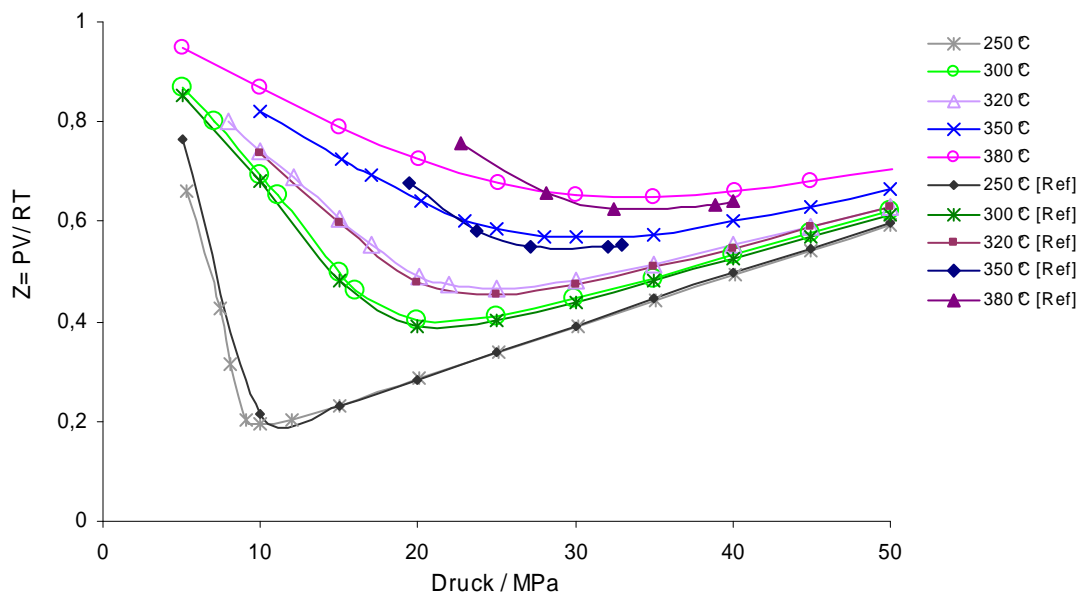


Abb. 5.1-2: Realgasfaktoren von 100 %igen (g g⁻¹) Methanol bei überkritischen Temperaturen in Abhängigkeit des Druckes, zusammen dargestellt mit den veröffentlichten Koeffizienten.

Der Vergleich der Realgasfaktoren in Abbildung 5.1-2 zeigt, dass die Abweichung der Realgasfaktoren bei Temperaturen oberhalb 350 °C merklich zunimmt.

Während der Arbeit wurden zusätzlich die Dichten einer 50 %igen (g g⁻¹) Methanol-Wasser-Mischung, zusammen mit den veröffentlichten Dichtedaten von Bazaev [Baz-2007, Sha-2002], verglichen. In Abbildung 5.1-3 ist der Dichte-Verlauf für ein 50 % (g g⁻¹)

Methanol-Wasser-Gemisch im Temperaturbereich zwischen 50 und 400 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 50 MPa gezeigt.

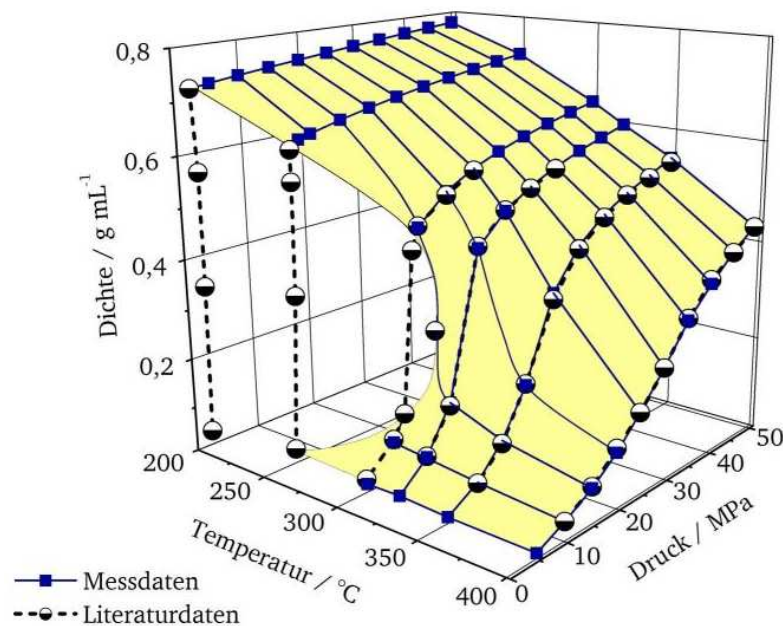


Abb. 5.1-3: Dichte von 50 %igen (g g^{-1}) Methanol in Wasser bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des Druckes, zusammen mit den veröffentlichten Dichtedaten von Bazaev [Baz-2004].

Die gemessenen Dichten für das 50 %igen (g g^{-1}) Methanol-Wasser-Gemisch überlagern sich mit den veröffentlichten Dichtedaten bei allen gemessenen Temperaturen.

Die Dichte für das 50 %igen (g g^{-1}) Methanol-Wasser-Gemisch wurde nach der Gleichung 5.1-1 in die entsprechenden Realgasfaktoren umgerechnet und in Abbildung 5.1-4 zusammen mit den veröffentlichten Realgasfaktoren von Bazaev [Baz-2004] verglichen.

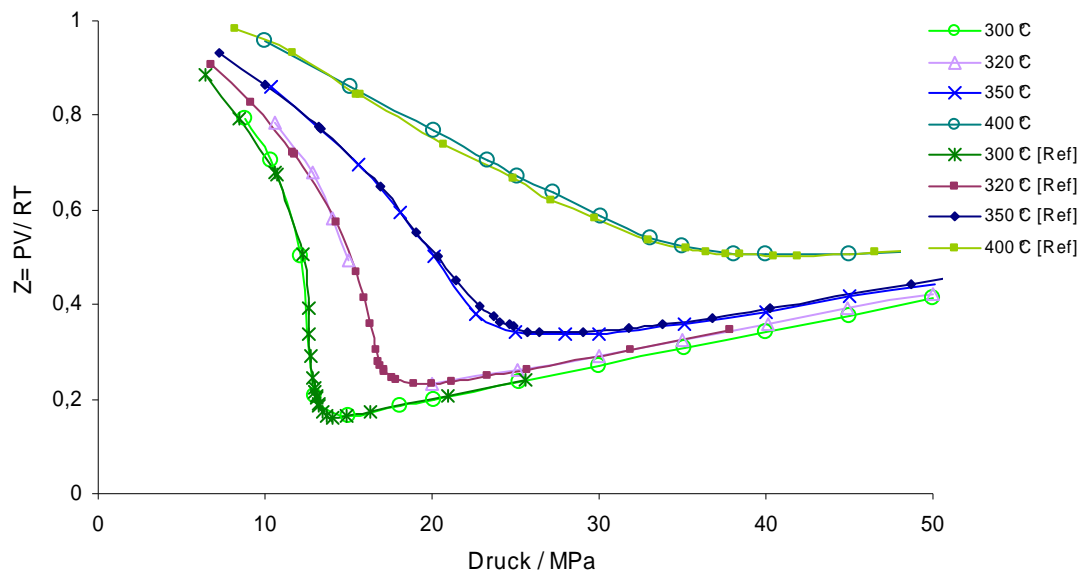


Abb. 5.1-4: Realgasfaktoren eines 50 %igen (g g^{-1}) Methanol-Wasser-Gemisches bei überkritischen Temperaturen in Abhängigkeit des Druckes, zusammen mit den veröffentlichten Realgasfaktoren.

Die Verläufe der bestimmten Realgasfaktoren liegen für das 50 %ige (g g^{-1}) Methanol-Wasser-Gemisch für alle gemessenen Temperaturen sehr nah an den veröffentlichten Daten von Bazaev [Baz-2004, Baz-2007].

Die Verläufe der Dichten von Methanol und dem 50 %ige (g g^{-1}) Methanol-Wasser-Gemisch haben gezeigt, dass sie den bisher veröffentlichten Dichtedaten bei gleichen Temperaturen und Drücken entsprechen. Mit dem Vergleich wurde bestätigt, dass die Dichten anderer Fluide tatsächlich gut mit der Biegeschwinger-Apparatur bestimmt werden können.

In der Arbeit wurden noch die folgenden Methanol-Wasser-Gemische in Anteilen von 10, 30, 70, 90 % (g g^{-1}) im Temperaturbereich zwischen 50 und 400 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 50 MPa vermessen.

Als Beispiel werden in Abbildung 5.1-5 die Dichteverläufe von Methanol-Wasser-Gemischen bei 350 °C in Abhängigkeit des Druckes gezeigt. In den Diagrammen sind zusätzlich die Dichten von reinem Wasser dargestellt.

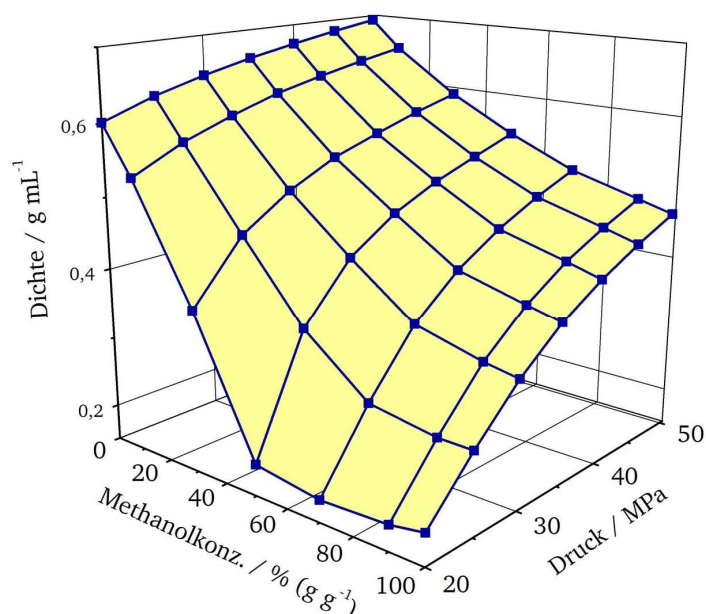


Abb. 5.1-5: Dichteverlauf von Methanol-Wasser-Gemischen bei 350 °C in Abhängigkeit des Druckes.

Die gesamten Dichtedaten von Methanol und seine wässrigen Gemische für die verschiedenen Temperaturen, Drücken und Konzentrationen befinden sich in tabellarischer Form im Anhang 8.3.1.

5.1.2 Aceton – Wasser

Die Acetonlösungen werden genau wie Methanollösungen in verschiedenen Reaktionen als alternatives Lösungsmittel angewendet. Die Dichten von Aceton-Wasser-Gemischen wurden in der folgenden Konzentrationenreihe von 10, 30, 50, 70, 90, 100 % (g g^{-1}) und im Temperaturbereich zwischen 50 und 400 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 50 MPa in der Biegeschwinger-Apparatur vermessen.

In Abbildung 5.1-6 wird der Dichteverlauf einer 50 %igen (g g^{-1}) Aceton-Wasser-Mischung in Abhängigkeit des Druckes zwischen 50 und 400 °C gezeigt. Die Dichten von Wasser sind zum Vergleich dargestellt. Alle Messwerte zu den Dichtekurven der Aceton-Wasser-Gemische sind im Anhang 8.3.2 zu finden.

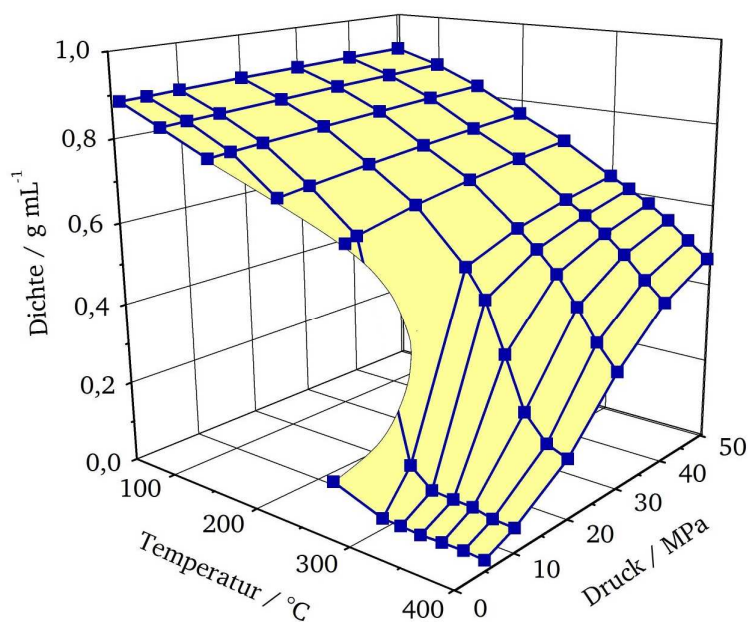


Abb. 5.1-6: Dichte von 50 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des Druckes.

Aceton-Wasser-Mischung können bei bestimmten Verhältnissen zwischen Aceton und Wasser Dichteabweichungen im überkritischen Bereich ausbilden, die über eine einfache arithmetische Berechnung in der Regel nicht erfasst werden. Aus diesem Grund müssen diese Dichten der Aceton-Wasser-Gemische vermessen werden. In Abbildung 5.1-7 wird der Dichteverlauf von Aceton-Wasser-Gemischen bei 350 °C in Abhängigkeit des Druckes gezeigt.

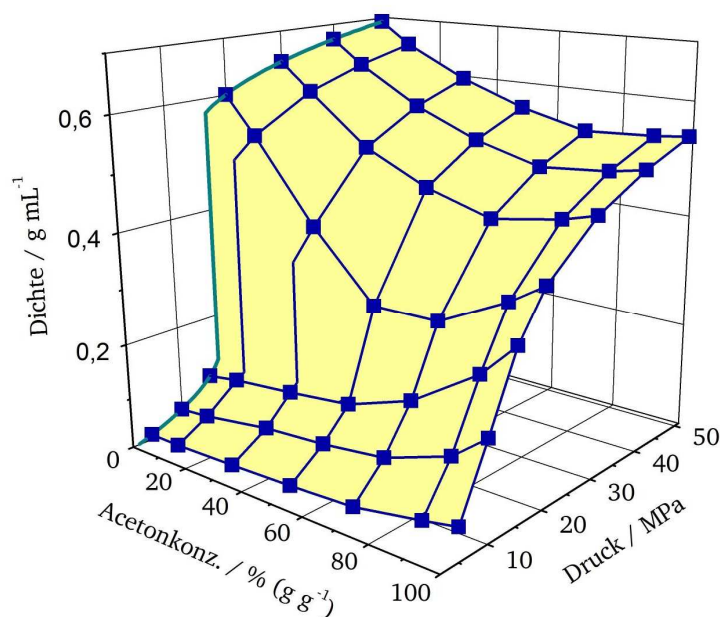


Abb. 5.1-7: Dichteverlauf von Aceton-Wasser-Gemischen bei 350 °C in Abhängigkeit des Druckes.

Der Dichteverlauf des Aceton-Wasser-Gemisches bei 350 °C zeigt, dass die Dichte von 70 und 90 %igen Aceton-Wasser-Gemischen niedriger als die Dichte von reinen Wasser und Aceton liegt. Diese Anomalie lässt sich durch die Tautomerie von Aceton unter diesen Bedingungen in Anwesenheit von Wasser erklären, mit der eine Volumenkontraktion zwischen den beiden Stoffen verbunden ist

Außerdem wird direkt bei der kritischen Temperatur von Aceton die Dichteinversion beobachtet, in der die Dichte von Aceton höher als die Dichte von Wasser ist. Der kritische Punkt von Aceton liegt bei 234,9 °C und 4,7 MPa.

Die Dichteabweichungen werden bei höheren Temperaturen in der Regel deutlich. Deswegen wird der Dichteverlauf von Aceton-Wasser-Gemischen bei 400 °C in Abhängigkeit des Druckes in Abbildung 5.1-8 als zweites Beispiel gezeigt. In den Diagrammen werden zusätzlich die Dichten von reinem Wasser dargestellt.

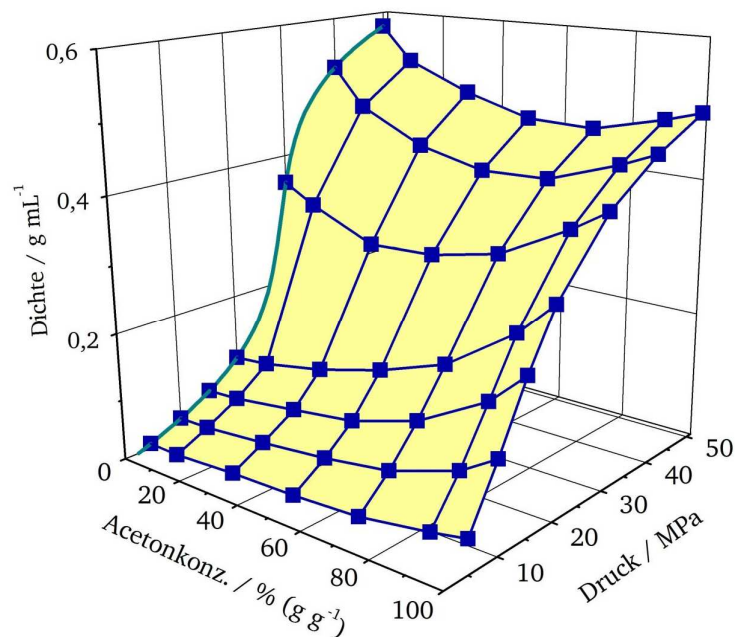
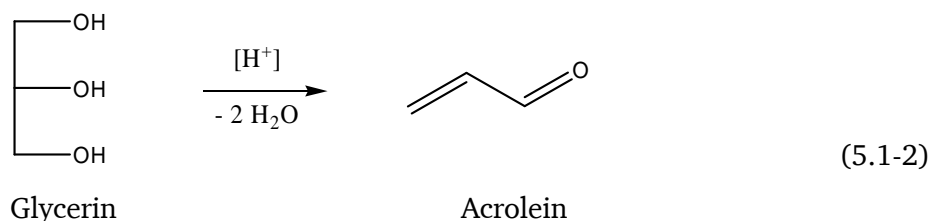


Abb. 5.1-8: Dichteverläufe der gemessenen wässrigen Acetongemischen bei 400 °C in Abhängigkeit des Druckes.

5.1.3 Glycerin – Wasser

Die Dichtebestimmung von Glycerin–Wasser-Gemischen wird auf Grund der in der Arbeitsgruppe Vogel durchgeführten untersuchten Dehydratisierungsreaktion von Glycerin in nah- und überkritischem Wasser durchgeführt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung 5.1-2:



Glycerin wird in der Reaktion nicht nur zu Acrolein, sondern auch in folgenden Reaktionsschritten zu weiteren Polymerisationsprodukten umgesetzt. Es wäre unerwünscht, wenn Glycerin während der Dichtebestimmung in der Biegeschwinger-Apparatur polymerisiert. Um die Folgereaktionen von Glycerin zu verhindern, wurden zu jeder Glycerin-Lösung 400 ppm (g g^{-1}) Na_2SO_4 als Reaktionsinhibitor zugegeben.

In dieser Arbeit wurden die Glycerin–Wasser-Gemische bei den folgenden Konzentrationen 10, 30, 50, 70, 90, 100 % (g g^{-1}) im Temperaturbereich zwischen 50 bis 400 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 50 MPa in der Biegeschwinger-Apparatur vermessen. Die Dichtendaten aller gemessenen Glycerin-Wasser-Gemische befinden sich im Anhang 8.3.3.

Die Dichtedaten von wässrigen Glycerinlösungen werden bei 350 °C in Abhängigkeit des Druckes in Abbildung 5.1-9 gezeigt. Die Dichten von Wasser sind zum Vergleich dargestellt.

Die Dichten von Glycerin sind höher als die Dichte von Wasser. Glycerin-Lösungen liegen im Bereich zwischen den Dichten von reinem Wasser und reinem Glycerin. Der kritische Punkt von Glycerin befindet sich oberhalb der höchsten gemessenen Temperatur bei 452,8 °C und 6,7 MPa.

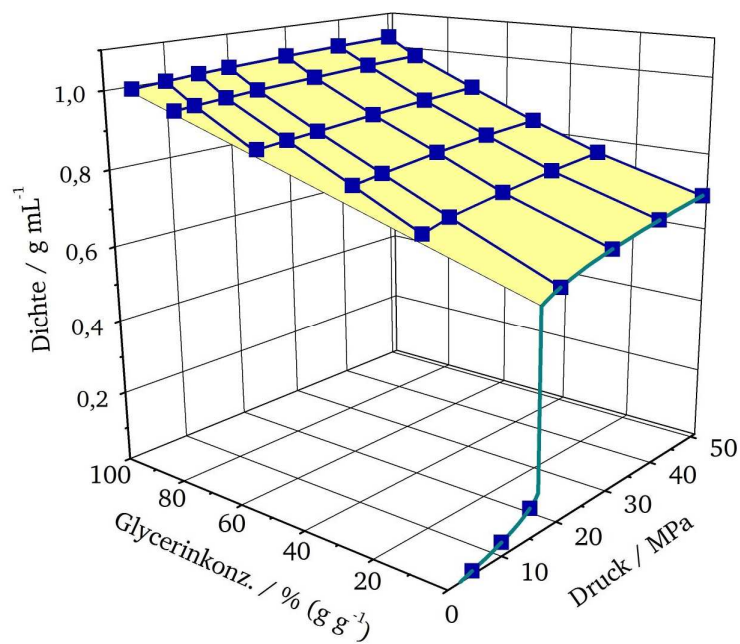


Abb. 5.1-9: Dichte von gemessenen Glycerin-Wasser-Gemischen bei 350 °C in Abhängigkeit des Druckes und der Glycerinkonzentration.

Wasser ist bei 400 °C schon im überkritischen Zustand. Die 10 %ige wässrige Glycerin Lösung befindet sich bei 400 °C ebenfalls im überkritischen Zustand. In Abbildung 5.1-10 werden die Dichteverläufe der Glycerin-Wasser-Gemische bei 400 °C in Abhängigkeit des Druckes dargestellt.

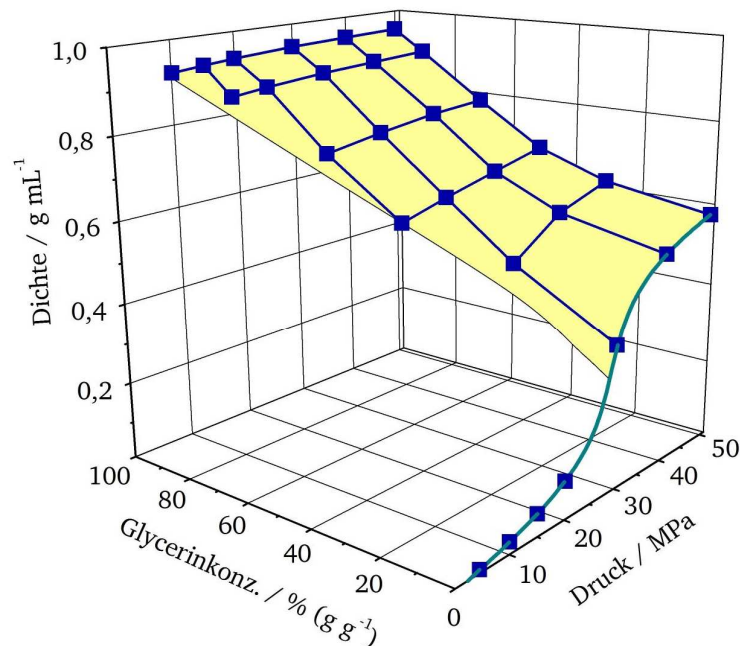


Abb. 5.1-10: Dichte von gemessenen Glycerin-Wasser-Gemischen bei 400 °C in Abhängigkeit des Druckes und der Glycerinkonzentration.

5.1.4 Essigsäure – Wasser

Essigsäure wird in allgemeinen Reaktionsmischungen zugegeben, um säurekatalysierte Reaktionen durch Protonenerhöhung zu beschleunigen. Die hoch korrosive Schwefelsäure ist meist durch Essigsäurelösungen ersetzbar. Somit stehen Essigsäurelösungen für die säurekatalysierte Reaktionen unter nah- und überkritischen Bedingungen als alternative Lösungsmittel zu Verfügung.

Die Dichten von Essigsäure-Wasser-Gemischen wurden bei zwei Konzentrationen 10 und 30 % (g g^{-1}) im Temperaturbereich zwischen 50 und 400 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 50 MPa vermessen. Die höheren Konzentrationen von Essigsäure wurden wegen der erhöhten Korrosivität in der Biegeschwinger-Abhängigkeit nicht untersucht. Die Dichtedaten von 10 und 30 %igen (g g^{-1}) Essigsäure in Wasser befinden sich im Anhang 8.3.4.

In Abbildung 5.1-11 wird der Dichteverlauf des 30 % (g g^{-1}) Essigsäure-Wasser- Gemisches bei Temperaturen zwischen 250 und 400 °C in Abhängigkeit des Druckes gezeigt. Die Dichten von Wasser sind zum Vergleich dargestellt.

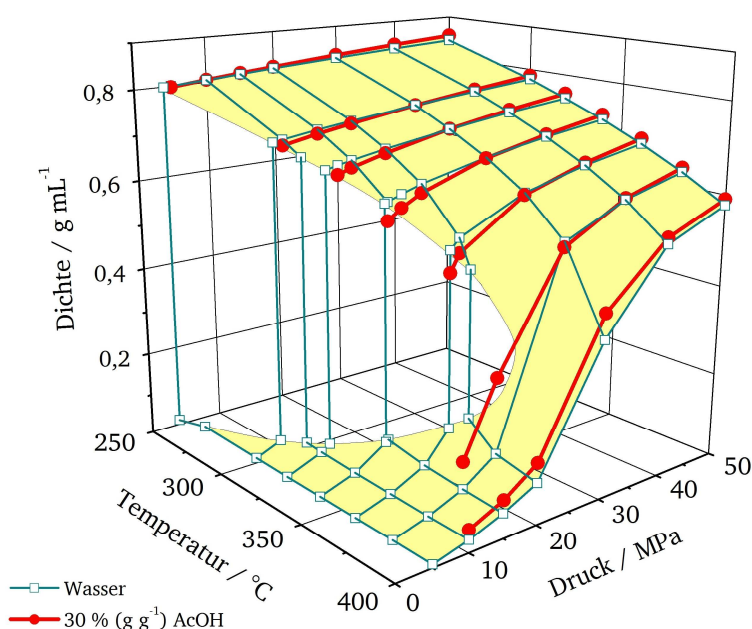


Abb. 5.1-11: Dichte von 30 % (g g^{-1}) Essigsäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250 und 400 °C in Abhängigkeit des Druckes.

Die Dichte von Essigsäure liegt etwas höher als die Dichte von Wasser. Der Dichteverlauf der Essigsäure-Wasser-Gemische befindet sich zwischen der Dichte von reiner Essigsäure

und reinem Wasser. Nach dem kritischen Punkt von Essigsäure wird eine Dichteinversion beobachtet, in der die Dichte von wässrigen Essigsäure-Lösungen höher als die Dichte von Wasser ist. Der kritische Punkt von Essigsäure liegt bei 321,2 °C und 5,8 MPa.

5.2 Salzlöslichkeit

5.2.1 Vergleich der eigenen Messungen mit Literaturdaten

Es werden nun die Literaturwerte der Löslichkeit von Na_2SO_4 mit der gemessenen Löslichkeit bei zwei Temperaturen (300 °C (Tabelle 5.2-1) und 382 °C (Tabelle 5.2-2)) und einem Druck von 25 MPa verglichen.

Tab. 5.2-1: Löslichkeitsergebnisse von Na_2SO_4 bei 300 und 310 °C, 25 MPa.

| Ergebnisse | Löslichkeit von Na_2SO_4 / % (g g^{-1}) |
|---------------------------|---|
| [Sch-1935] bei 300 °C | 22 ± 2 |
| [Shv-1997] bei 310 °C | 20,55 |
| eigene Messung bei 300 °C | 20 ± 1 |

Tab. 5.2-2: Löslichkeitsergebnisse von Na_2SO_4 bei 382 °C, 25 MPa.

| Ergebnisse | Löslichkeit von Na_2SO_4 / % (g g^{-1}) |
|---------------------------|---|
| [Boo-1950] bei 382 °C | 0,377 |
| [Shv-1997] bei 380 °C | 0,35 |
| [Kha-2004] bei 382 °C | 0,085 |
| eigene Messung bei 382 °C | $0,13 \pm 0,01$ |

Die Löslichkeit von Natriumsulfat ist sehr stark temperaturabhängig, dadurch erklärt sich der Unterschied zwischen den eigenen Löslichkeitsergebnissen und den Literaturwerten. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse decken sich im Rahmen der Fehlergrenze mit den Literaturwerten.

5.2.2 Löslichkeit von Zinksulfat

Die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche von ZnSO_4 in Wasser sind in Tabelle 5.2-3 in Abhängigkeit von der Temperatur (300 bis 382 °C) und von Druck (25 bis 40 MPa) zusammengestellt.

Tab. 5.2-3: Die Sättigungskonzentrationen von ZnSO_4 % (g g^{-1}) unter Untersuchungsbedingung.

| Temperatur / °C | Druck / MPa | | | |
|--------------------|-------------|-------|-------|-------|
| | 25 | 30 | 35 | 40 |
| 300 | 0,646 | 0,710 | 0,750 | 0,790 |
| 316 | 0,432 | 0,486 | 0,610 | 0,730 |
| 333 | 0,296 | 0,338 | 0,500 | 0,620 |
| 349 | 0,185 | 0,256 | 0,330 | 0,420 |
| 366 | 0,100 | 0,123 | 0,190 | 0,240 |
| 382 | 0,010 | 0,029 | 0,071 | |

Abbildung 5.2-1 zeigt die Löslichkeit von ZnSO_4 in Wasser als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Drücken von 25 bis 40 MPa.

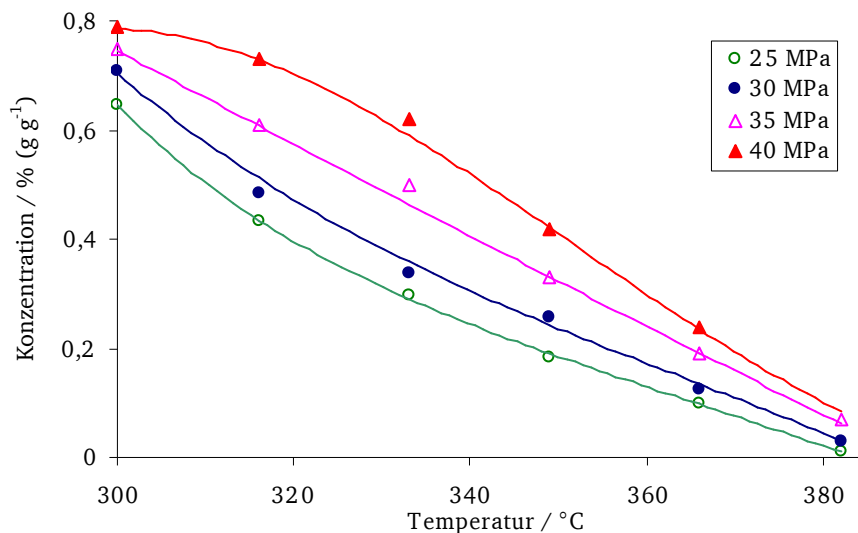


Abb. 5.2-1: Löslichkeit von ZnSO_4 in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Drücken.

Die Löslichkeit von ZnSO_4 nimmt mit steigender Temperatur zwischen 300 °C und 382 °C ab. Bei 300 °C und 30 MPa ist die Löslichkeit ca. 0,7 % (g g^{-1}) und bei 382 °C 0,03 % (g g^{-1}). Die Druckerhöhung verbessert meistens die Löslichkeit, so dass bei der

Temperatur von 333 °C der Löslichkeitsunterschied beim Druck von 25 MPa mit 0,3 % (g g⁻¹) und bei 40 MPa von 0,62 % (g g⁻¹) ermittelt wurde. Die Löslichkeit bei höherer Temperatur und höherem Druck kann mit der Löslichkeit bei niedriger Temperatur und niedrigerem Druck verglichen werden. Die Löslichkeit bei 333 °C und 40 MPa zeigt die gleichen Werte wie die Löslichkeit bei 300 °C und 25 MPa.

Durch die Druckerhöhung wird die Dichte des Wassers erhöht, dieses bewirkt die verbesserte Löslichkeit. In Abbildung 5.2-2 wird die Konzentration des gelösten ZnSO₄ in Abhängigkeit von der Dichte bei der entsprechenden Temperatur gezeigt.

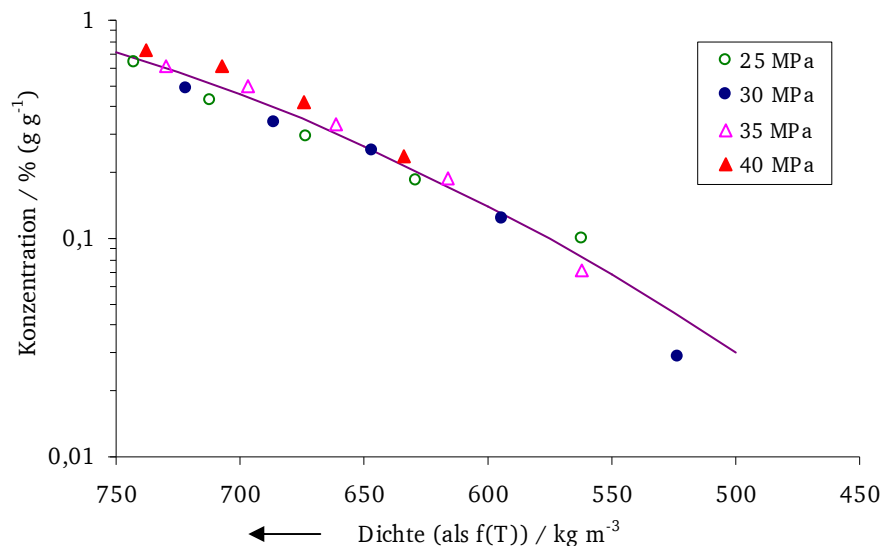


Abb. 5.2-2: Löslichkeit von ZnSO₄ in Abhängigkeit der Dichte bei verschiedenen Drücken.

Abbildung 5.2-2 zeigt die starke Abhängigkeit der Löslichkeit von ZnSO₄ von der Dichte, die Löslichkeit bei sinkender Dichte nimmt deutlich ab. Die Dichte ist einer der wichtigen Parameter, die die Änderungen sowohl von der Temperatur als auch vom Druck darstellt. Die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Dichte kann mit der Gleichung von Khan et. al [Kha-2004] berechnet werden. Mit der folgenden Formel (Gl. 5.2-1) kann die Löslichkeit speziell für ZnSO₄ berechnet werden:

$$\lg [c(\text{ZnSO}_4) / \% (\text{g g}^{-1})] = - 8,32 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho / (\text{kg m}^{-3}))^2 + 0,0159 \cdot \rho / (\text{kg m}^{-3}) - 7,395 . \quad (5.2-2)$$

5.2.3 Löslichkeit von Magnesiumsulfat

In Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Löslichkeit von MgSO_4 im nah- und überkritischen Wasser untersucht. Die Löslichkeitsergebnisse für MgSO_4 sind für den Temperaturbereich zwischen 300 und 382 °C und des Druckbereich von 25 bis 40 MPa in Tabelle 5.2-4 dargestellt.

Tab. 5.2-4: Die Sättigungskonzentrationen von MgSO_4 % (g g^{-1}) unter Untersuchungsbedingung.

| Temperatur / °C | Druck / MPa | | |
|--------------------|-------------|---------|--------|
| | 25 | 30 | 40 |
| 300 | 0,0127 | 0,0180 | 0,0226 |
| 316 | 0,0098 | 0,0130 | 0,0156 |
| 333 | 0,0045 | 0,0060 | 0,0073 |
| 349 | | 0,0035 | 0,0047 |
| 366 | | 0,0016 | 0,0027 |
| 382 | | 0,00022 | 0,0009 |

In Abbildung 5.2-3 ist die Löslichkeit von MgSO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 300 und 382 °C und bei verschiedenen Drücken zwischen 25 und 40 MPa gezeigt.

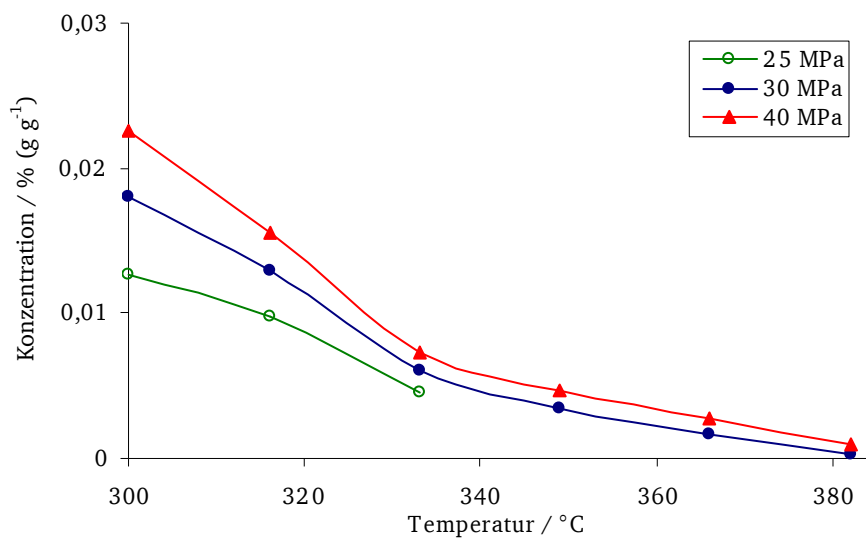


Abb. 5.2-3: Löslichkeit von MgSO_4 in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Drücken.

Die Temperatur hat großen Einfluss auf die Löslichkeit von MgSO_4 . Bei 300 °C ist die Löslichkeit ca. 0,02 % (g g^{-1}) und bei 382 °C ca. 0,001 % (g g^{-1}). Durch Druckerhöhung von 25 MPa auf 40 MPa wird die Löslichkeit des MgSO_4 von 0,013 % (g g^{-1}) auf 0,023 % (g g^{-1}) bei 300 °C verbessert. Die Löslichkeit lässt sich durch Druckerhöhung ab 333 °C nicht deutlich steigern. Die Lösungsergebnisse sind in Abbildung 5.2-4 (Konzentration % (g g^{-1})) in Abhängigkeit der Dichte (kg m^{-3}) dargestellt.

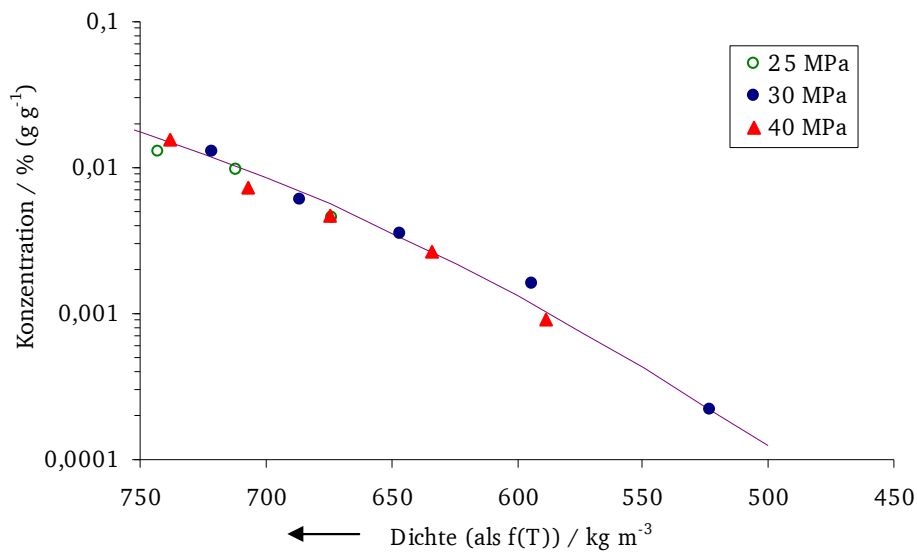


Abb. 5.2-4: Löslichkeit von MgSO_4 bei verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Dichte.

Wie in Abbildung 5.2-4 zu sehen, wird die Löslichkeit von MgSO_4 durch die Druckerhöhung deutlich verbessert. Die Salzlöslichkeit kann als Funktion von Temperatur und Druck durch die Dichte ersetzt werden. Mit Gleichung 5.2-2 lassen sich die Lösungsergebnisse von MgSO_4 zwischen 300 und 382 °C in der Abhängigkeit der Dichte beschreiben. Nach der Anpassung der Löslichkeitsdaten von MgSO_4 hat diese die Form:

$$\lg [c(\text{MgSO}_4) / \% (\text{g g}^{-1})] = -1,07 \cdot 10^{-5} \cdot (\rho / (\text{kg m}^{-3}))^2 + 0,022 \cdot \rho / (\text{kg m}^{-3}) - 12,252 . \quad (5.2-2)$$

5.3 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril

In den folgenden Kapiteln werden die Messergebnisse der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250 und 450 °C und Drücken von 25 und 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und in nah- und überkritischem Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Ammoniaklösungen vorgestellt. Die Ausgangslösung hatte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen eine Konzentration von jeweils 0,5 % (g g^{-1}). Höhere Konzentrationen von Nicotinsäurenitril wurden nicht untersucht, weil entstehende Nicotinsäure schlechte Löslichkeit in Wasser aufweist. Die Löslichkeit von Nicotinsäure in Wasser beträgt 1 % (g g^{-1}).

5.3.1 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser

Abbildung 5.3-1 zeigt den Umsatz von Nicotinsäurenitril als Funktion der Verweilzeit im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C und beim Druck von 25 MPa.

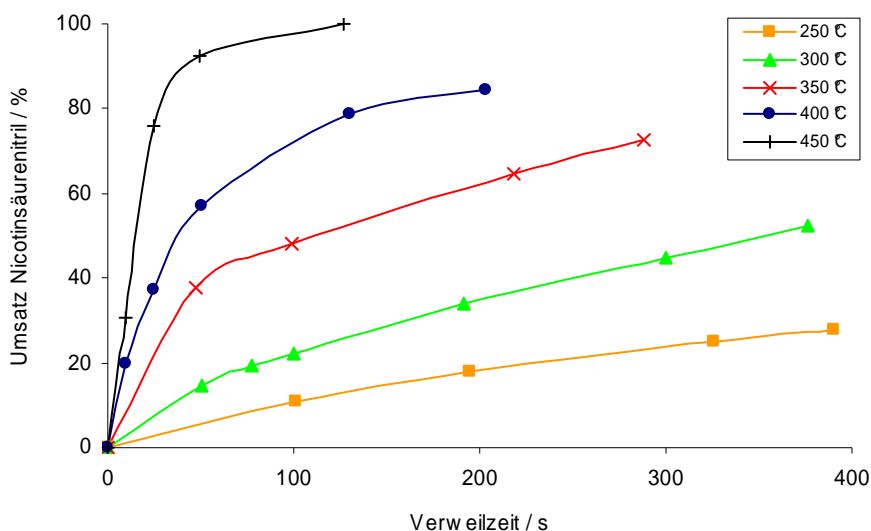


Abb. 5.3-1: Umsatz von Nicotinsäurenitril als Funktion der Verweilzeit im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C, Druck: 25 MPa.

Bei einer Temperatur von 250 °C und einer Verweilzeit von 400 s werden 28 % Umsatz erreicht. Dieser Umsatz wird bei 400 °C bereits bei einer Verweilzeit von ca. 20 s erzielt.

In Abbildung 5.3-2 wird die Selektivität von Nicotinsäureamid bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Umsatz dargestellt.

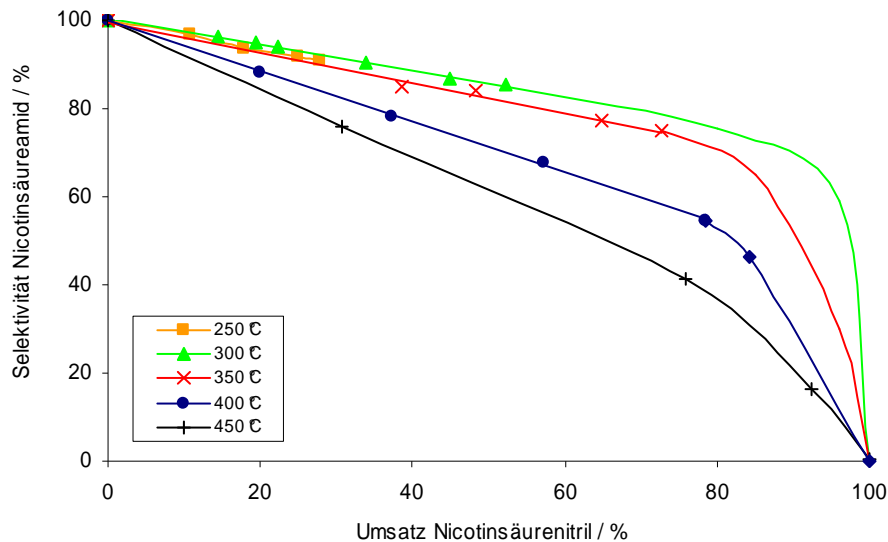


Abb. 5.3-2: Selektivität zu Nicotinsäureamid als Funktion des Umsatzes von Nicotinsäurenitril im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C, Druck: 25 MPa.

Bei einer Temperatur von 300 °C wird bei einem Umsatz von 15 % die höchste Selektivität von ca. 96 % Nicotinsäureamid erreicht, das entspricht einer Verweilzeit von 50 s. Die Selektivität von Nicotinsäureamid nimmt mit steigendem Umsatz ab. Der Kurvenverlauf zeigt somit, dass Nicotinsäureamid ein Zwischenprodukt ist, da es weiter zu Nicotinsäure hydrolysiert.

In Abbildung 5.3-3 wird im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C die Selektivität von Nicotinsäure in Abhängigkeit des Umsatzes von Nicotinsäurenitril gezeigt.

Bis zu einer Temperatur von 350 °C steigt die Selektivität von Nicotinsäure zusammen mit dem Umsatz an. Bei 350 °C wird die maximale Selektivität von Nicotinsäure bei 20 % für einen Umsatz von ca. 91 % erreicht, das entspricht einer Verweilzeit von 500 s.

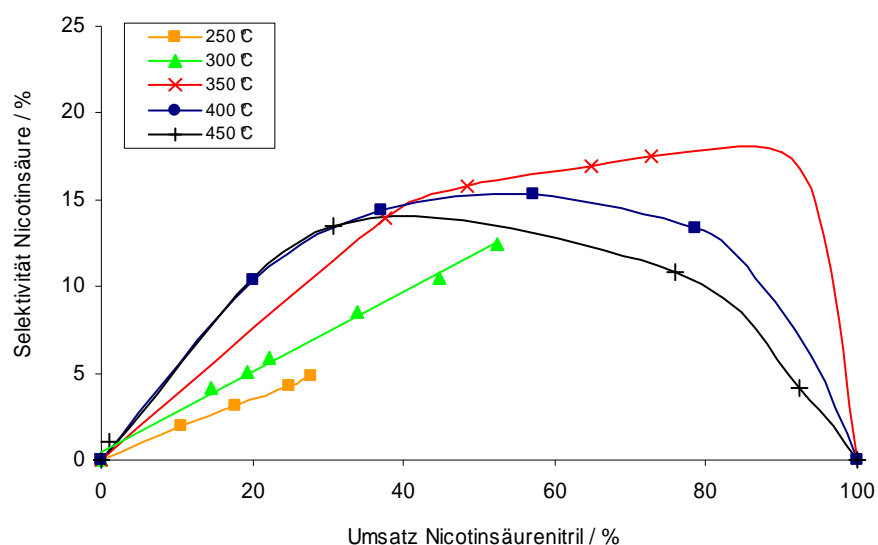


Abb. 5.3-3: Selektivität der Nicotinsäure als Funktion des Umsatzes von Nicotinsäurenitril im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C, Druck: 25 MPa.

Unterhalb 400 °C ist die Carbonsäure praktisch stabil. Ab 400 °C ist die Folgereaktion von Nicotinsäure zu Pyridin bevorzugt, die Selektivität von Nicotinsäure sinkt bei weiter steigendem Umsatz.

In Abbildung 5.3-4 wird die Selektivität von entstehendem Pyridin in Abhängigkeit vom Umsatz des Nicotinsäurenitrils dargestellt.

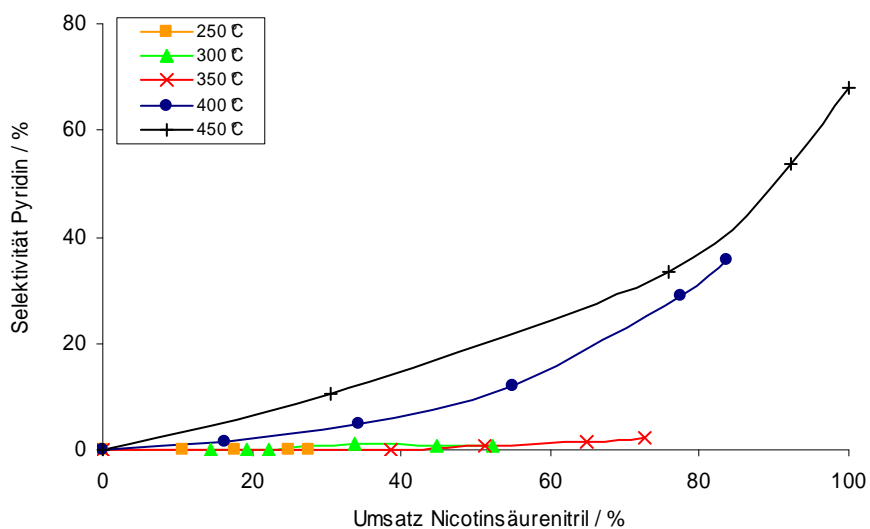


Abb. 5.3-4: Selektivität von Pyridin als Funktion des Umsatzes von Nicotinsäurenitril im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C, Druck: 25 MPa.

Pyridin ist im Reaktionssystem das stabilste Produkt. Bei steigender Temperatur erhöht sich die Pyridinmenge sowie die Selektivität von Pyridin. Bei einem Nicotinsäurenitril-Umsatz von 80 % erreicht die Selektivität zu Pyridin bei 350 °C 4 %, bei 400 °C 31 % und bei 450 °C 37 %. Bei 100 % Umsatz sollte die Selektivität zum Pyridin 100 % betragen. Die Decarboxylierung von Nicotinsäure ist besonders ab 400 °C in überkritischem Wasser bevorzugt.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in nah- und überkritischem Wasser durchgeführt werden kann. Nicotinsäurenitril kann bei einer Temperatur von 300 °C selektiv zu Nicotinsäureamid bei kurzen Verweilzeiten von ca. 50 s und bei niedrigerem Umsatz von ca. 20 % hydrolysiert werden. Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril kann bis zu 300 °C und bei entsprechend längerer Verweilzeit selektiv zu Nicotinsäure geführt werden.

5.3.2 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril mit zusätzlichen 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure wird bei Temperaturen zwischen 250 und 400 °C und bei zwei Drücken von 25 MPa und von 30 MPa nur mit einer Konzentration von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril untersucht. Wegen der schlechteren Löslichkeit der entstehenden Nicotinsäure in Wasser waren Hydrolyse-Untersuchungen bei höheren Konzentrationen von Nicotinsäurenitril nicht möglich.

In Abbildung 5.3-5 ist der Umsatz von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure als Funktion der Verweilzeit bei Temperaturen zwischen 250 bis 400 °C und bei zwei Drücken von 25 MPa und 30 MPa dargestellt.

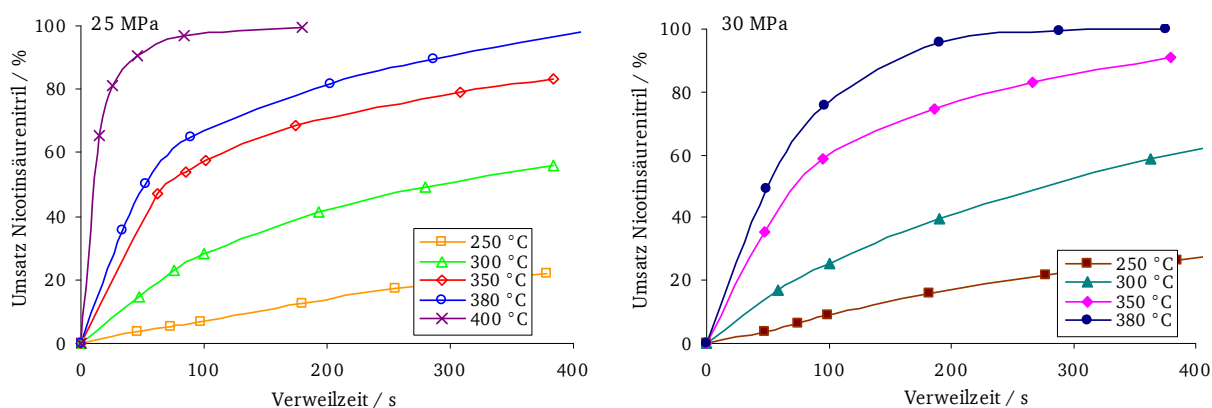


Abb. 5.3-5: Umsatz von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure als Funktion der Verweilzeit im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C, Druck: 25 und 30 MPa.

Eine Druckerhöhung verbessert den Umsatz des Nicotinsäurenitrils. Generell werden bei der Untersuchung in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure höhere Umsätze als bei vergleichbaren Bedingungen in reinem Wasser erreicht.

In Abbildung 5.3-6 werden die Selektivitäten zu Nicotinsäureamid in Abhängigkeit vom Umsatz von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250 bis 400 °C und zwei Drücken 25 und 30 MPa dargestellt.

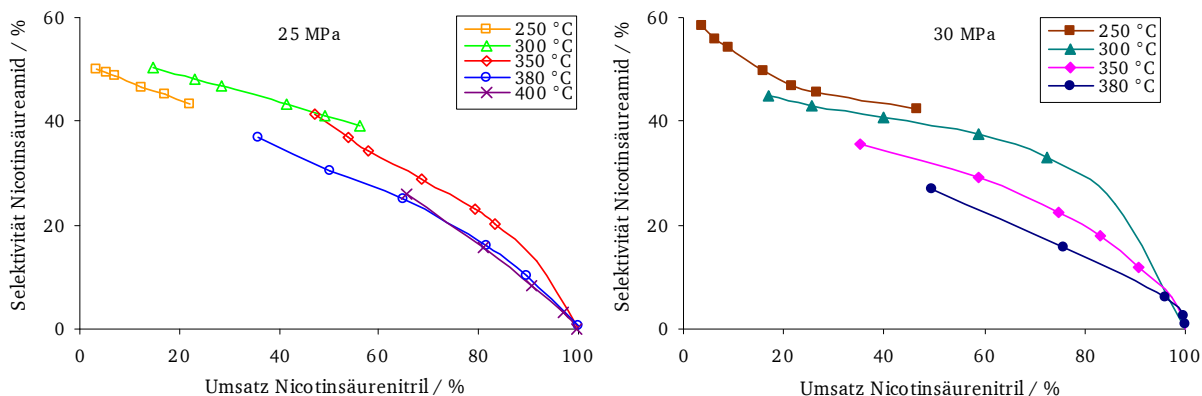


Abb. 5.3-6: Selektivität von Nicotinsäureamid in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure als Funktion des Umsatzes von Nicotinsäurenitril im Temperaturbereich zwischen 250 bis 400 °C, Druck: 25 und 30 MPa.

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure erreicht bis 300 °C bei 30 MPa die maximale Nicotinsäureamid-Selektivität von ca. 55 % bei 10 % Umsatz. Eine Druckerhöhung von 25 auf 30 MPa verbessert die Selektivität von Nicotinsäureamid im ganzen Umsatzbereich.

Nicotinsäureamid wird in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure weiter zu Nicotinsäure hydrolysiert. In Abbildung 5.3-7 wird die Selektivität von Nicotinsäure in der Abhängigkeit des Umsatzes von Nicotinsäurenitril bei Temperaturen zwischen 250 und 400 °C bei zwei Drücken von 25 und 30 MPa dargestellt.

Durch Druckerhöhung von 25 auf 30 MPa verbessert sich die maximale Selektivität an Nicotinsäure von 45 auf 54 % bei 250 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Selektivität von Nicotinsäure ab und die Selektivität von Pyridin zu.

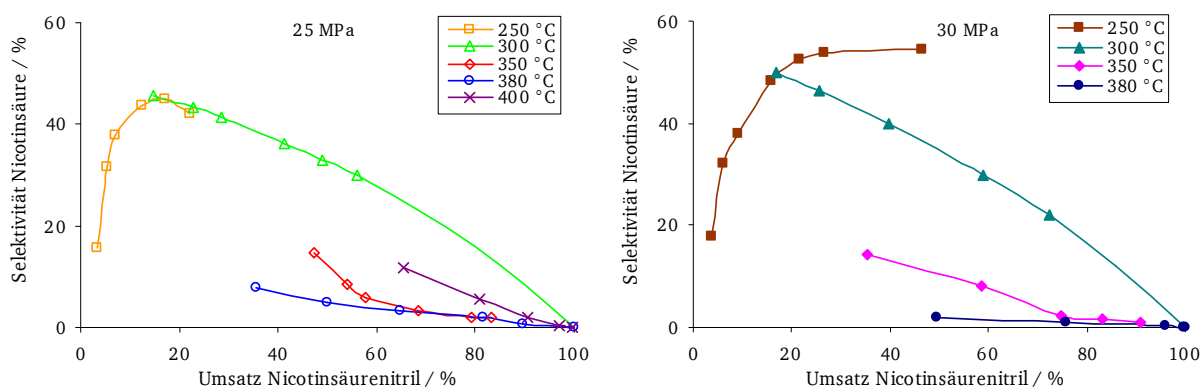


Abb. 5.3-7: Selektivität von Nicotinsäure in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure als Funktion des Umsatzes von Nicotinsäurenitril im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C, Druck: 25 und 30 MPa.

Abbildung 5.3-8 zeigt, dass bei der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril mit 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250 und 400 °C und Drücken von 25 sowie 30 MPa Pyridin das stabilste Produkt in der Reaktionsmischung ist.

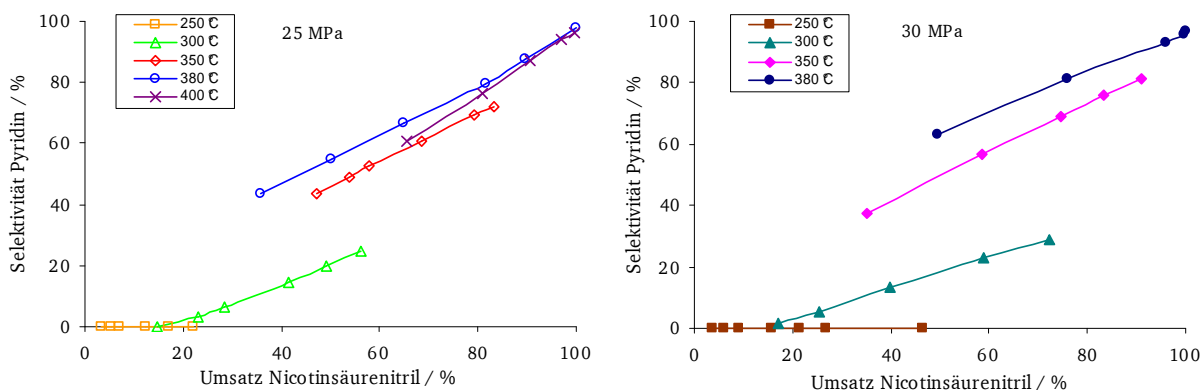


Abb. 5.3-8: Selektivität von Pyridin in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure als Funktion des Umsatzes von Nicotinsäurenitril im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C, Druck: 25 und 30 MPa.

Bei 250 °C werden in der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure nur Spuren von Pyridin gebildet. Bei 300 °C erreicht die Selektivität von Pyridin ca. 25 % bei einem Umsatz von 60 %. Bei 350 °C liegt die Selektivität von Pyridin bei ca. 55 % mit einem Umsatz von 60 %. Ab 350 °C ist Pyridin das Hauptprodukt. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Pyridin bildet sich.

Fazit:

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure ist für die Herstellung von Nicotinsäureamid im Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C nicht geeignet, weil Nicotinsäureamid zu Nicotinsäure weiter hydrolisiert.

Bei einer Temperatur von 250 °C, einem Druck 30 MPa und nach 400 s Verweilzeit wird eine Nicotinsäure-Selektivität von 54 % bei 27 % Umsatz erreicht.

Die Hydrolyse in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure sowie in höher konzentrierter Schwefelsäure verläuft ab 300 °C nur zum unerwünschten Pyridin. Aus diesem Grund kann die Hydrolyse für die technische Produktion von Nicotinsäure nicht angewendet werden.

Die weiteren Untersuchungen der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril wurden deshalb mit Ammoniaklösungen in der kontinuierlichen Versuchsanlage untersucht.

5.3.3 Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril in Ammoniaklösungen

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril führt sowohl in reinem Wasser als auch in Schwefelsäure zu einer Mischung von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure, aus der bei höheren Temperaturen Pyridin gebildet wird. In einigen Firmen läuft die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril mit Natriumhydroxid bzw. mit anderen Alkalien. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Hydrolyse mit verschiedenen konzentrierten Ammoniaklösungen untersucht.

Die Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril wird in folgenden Ammoniaklösungen durchgeführt: 5 mmol L⁻¹, 50 mmol L⁻¹, 1,17 mol L⁻¹, 5,88 mol L⁻¹ und 14,7 mol L⁻¹ im Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C und bei einem Druck von 30 MPa. In Abbildung 5.3-9 werden die Umsätze von Nicotinsäurenitril in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen in 5 mmol L⁻¹ Ammoniaklösung dargestellt.

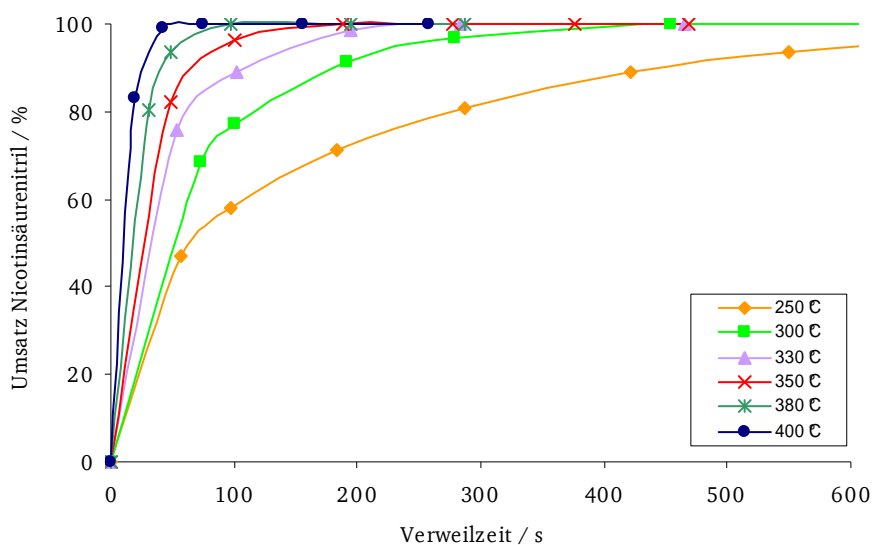


Abb. 5.3-9: Umsatz einer 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril-Lösung als Funktion der Verweilzeit für 5 mmol L⁻¹ Ammoniak im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C, Druck: 30 MPa.

Nicotinsäurenitril ist in der 5 mmol L⁻¹ Ammoniaklösung bei der Temperatur von 300 °C nach 400 s Verweilzeit vollständig umgesetzt. Bei der Temperatur von 350 °C wird vollständiger Umsatz schon nach 200 s Verweilzeit erreicht.

Die Umsatz-Zeit-Verläufe von Nicotinsäurenitril hängen stark von der Konzentration der Ammoniaklösungen ab. In Abbildung 5.3-10 sind die Umsätze von Nicotinsäurenitril in

Abhängigkeit von der Verweilzeit in verschiedenen Ammoniaklösungen bei der Temperatur von 250 °C und beim Druck von 30 MPa dargestellt.

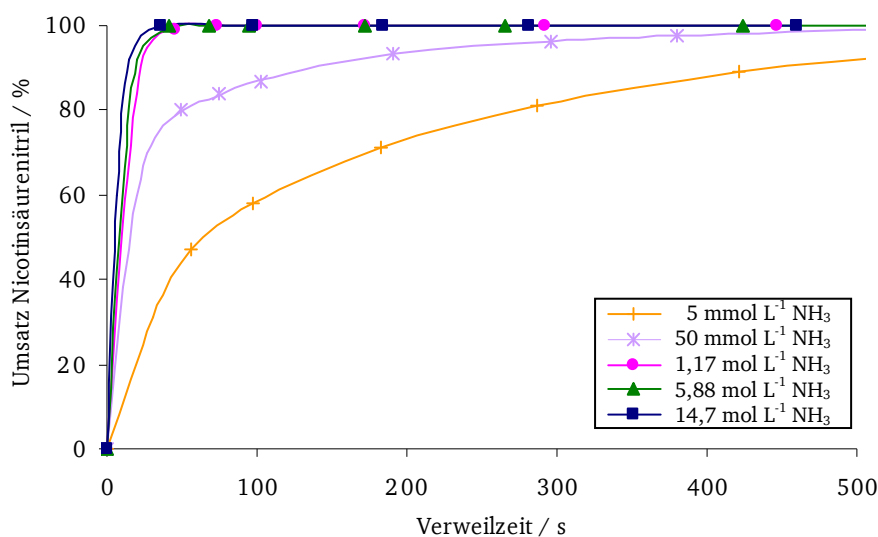


Abb. 5.3-10: Umsatz von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Ammoniaklösungen bei der Temperatur von 250 °C, Druck: 30 MPa.

Bei der Temperatur von 250 °C, einem Druck von 30 MPa und nach 400 s Verweilzeit ist der Umsatz von ca. 88 % in 5 mmol L⁻¹ Ammoniak und von ca. 99 % in 50 mmol L⁻¹ Ammoniak gegeben. Nicotinsäurenitril wird bei Ammoniakkonzentrationen höher als 1 mol L⁻¹ so schnell umgesetzt, dass diese Messtechnik nicht mehr aufgelöst werden kann.

In Abbildung 5.3-11 sind die Selektivitäten zu Nicotinsäureamid als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 30 MPa für verschiedene Ammoniaklösungen dargestellt.

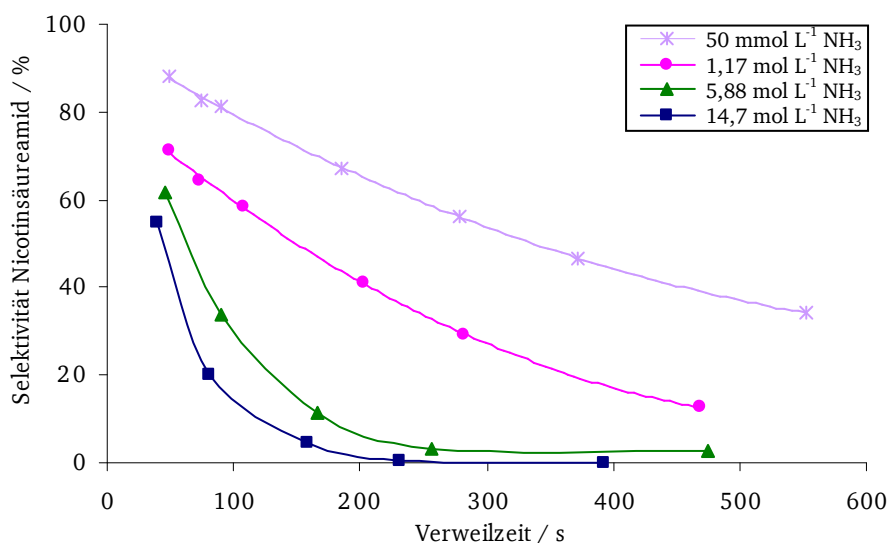


Abb. 5.3-11: Selektivität für Nicotinsäureamid als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Ammoniaklösungen bei einer Temperatur von 280 °C, Druck: 30 MPa.

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril endet nicht an der Nicotinsäureamid-Stufe, obwohl das Gleichgewichts zum Nicotinsäureamid begünstigt ist. Bei der Temperatur von 280 °C, einem Druck von 30 MPa und nach 400 s Verweilzeit ist die Selektivität von Nicotinsäureamid mit ca. 45 % für 50 mmol L⁻¹ Ammoniak-Lösung und 0 % für 14,7 mol L⁻¹ Ammoniak-Lösung gegeben. Nicotinsäure bildet sich aus Nicotinsäureamid bei höheren Ammoniakkonzentrationen schneller.

In Abbildung 5.3-12 werden die Selektivitäten von Nicotinsäure bei derselben Temperatur (280 °C) und Druck (30 MPa) in verschiedenen Ammoniaklösungen gegen die Verweilzeit dargestellt.

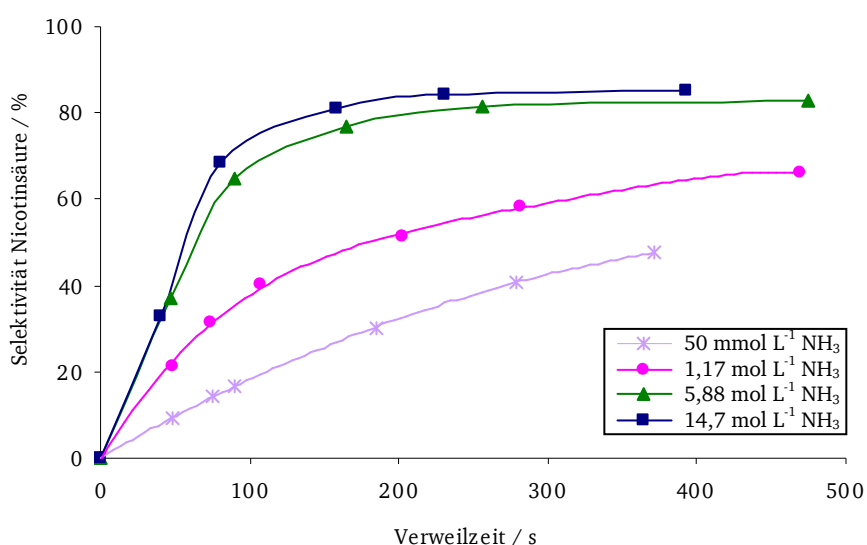


Abb. 5.3-12: Selektivität für Nicotinsäure als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Ammoniaklösungen bei einer Temperatur von 280 °C, Druck: 30 MPa.

Die Hydrolyse kann in Ammoniaklösungen selektiv zur Nicotinsäure verlaufen. Je höher die Ammoniakkonzentration in der Ausgangslösung ist, desto höhere Selektivitäten von Nicotinsäure werden bei der gleichen Verweilzeit erreicht.

Die Decarboxylierung von Nicotinsäure ist bei einer Temperatur von 280 °C noch vernachlässigbar. Bei dieser Temperatur wird eine Pyridinselektivität von ca. 2,5 % in 50 mmol L⁻¹ Ammoniaklösung nach 400 s Verweilzeit erreicht. In höherer Ammoniakkonzentration wird bei der gleichen Temperatur weniger Pyridin gebildet.

Bei höheren Temperaturen entsteht mehr Pyridin. In Abbildung 5.3-13 ist die Selektivität von Pyridin für verschiedene Ammoniaklösungen bei einer Temperatur von 300 °C als Funktion der Verweilzeit dargestellt.

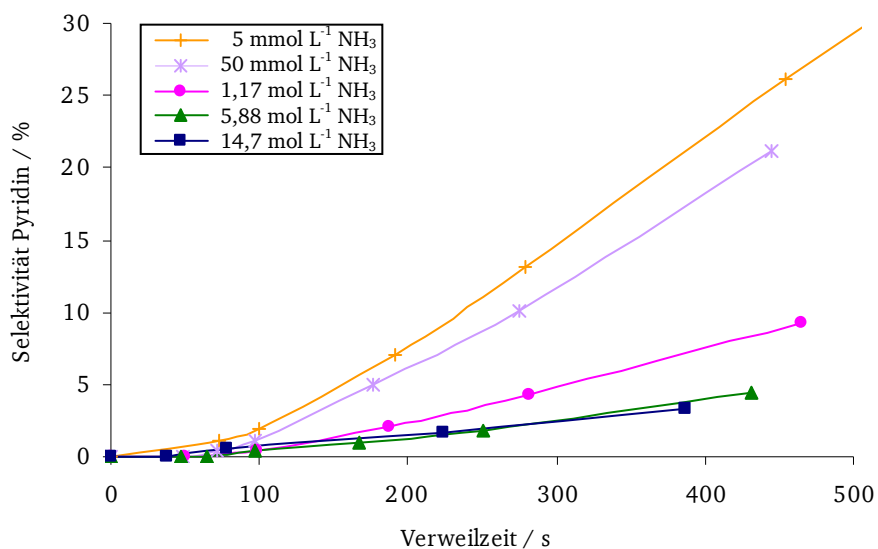


Abb. 5.3-13: Selektivität für Pyridin als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Ammoniaklösungen bei einer Temperatur von 300 °C, Druck: 30 MPa.

Aus dem Diagramm 5.3-13 kann abgelesen werden, dass höhere Ammoniakkonzentrationen in der Reaktionslösung die Decarboxylierung von Nicotinsäure deutlich unterdrücken. Nicotinsäure reagiert mit Ammoniak entweder zum Nicotinsäureamid oder zum Ammoniumsalz. Dadurch wird die Decarboxylierung von Nicotinsäure gebremst.

5.3.4 Hydrolyse von Nicotinsäurenitril bei hohen Konzentrationen in ammoniakalischer Lösung

Nicotinsäurenitril kann bei höheren Ammoniakkonzentrationen selektiv zu Nicotinsäure hydrolysieren. Eine Ausgangskonzentration von 0,5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril ist für einen technischen Prozess jedoch zu gering. Deswegen musste die Konzentration von Nicotinsäurenitril erhöht werden, um höhere Kosten, beispielsweise die Lösungsmittelentfernung, zu vermeiden. Daher wurde die Hydrolyse bei höheren Nicotinsäurenitril-Konzentration von 5, 10 und 15 % (g g^{-1}) im Temperaturbereich zwischen 250 und 330 °C und beim Druck von 30 MPa in konzentriertem Ammoniak durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse der Hydrolyse werden in diesem Kapitel beschrieben.

Die Hydrolyse in 25 % Ammoniak verläuft so schnell, dass das Nicotinsäurenitril schon nach wenigen Sekunden vollständig umgesetzt ist. Deswegen werden in allen folgenden Abbildungen die Selektivitätsverläufe in Abhängigkeit von der Verweilzeit und nicht von Umsatz dargestellt. Als Beispiel werden die Umsätze von 5, 10 und 15 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril bei einer Temperatur von 280 °C in 25 % Ammoniak in Abbildung 5.3-14 dargestellt.

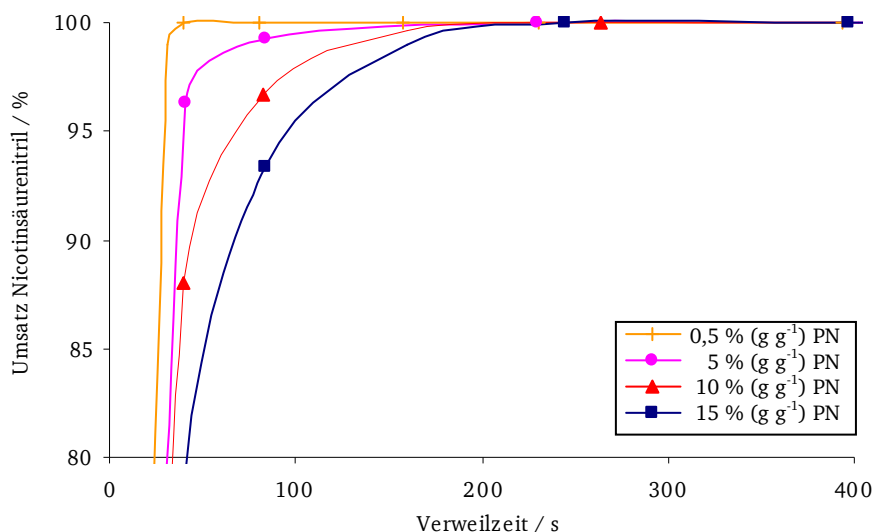


Abb. 5.3-14: Umsatz von 5, 10 und 15 % Nicotinsäurenitril als Funktion der Verweilzeit in konzentriertem Ammoniak bei einer Temperatur von 280 °C, Druck: 30 MPa.

Bei der Temperatur von 280 °C und einer Verweilzeit von 100 s liegt der Umsatz für eine Ausgangslösung von 15 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril bei 95 % und für 5 % (g g^{-1})

Nicotinsäurenitril bei ca. 99 %. Nach 200 s Verweilzeit erreicht der Umsatz für 15 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril 99 % und für 5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril ist er vollständig. Bei höheren Temperaturen ist die Hydrolyse noch schneller, so dass die Umsätze von Nicotinsäurenitril schon nach der ersten gemessenen Verweilzeit vollständig sind.

Nicotinsäurenitril hydrolysiert in der ersten Stufe zu Nicotinsäureamid. In der nächsten Abbildung 5.3-15 werden die Selektivitäten von Nicotinsäureamid in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 280 °C in konzentriertem Ammoniak gezeigt.

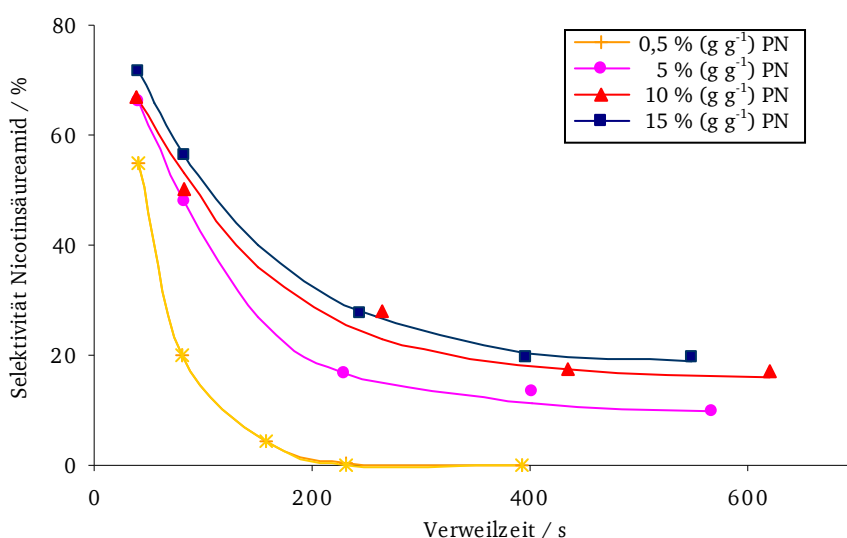


Abb. 5.3-15: Selektivität für Nicotinsäureamid als Funktion der Verweilzeit für konzentrierte Ammoniaklösung bei einer Temperatur von 280 °C, Druck: 30 MPa.

Aus Abbildung 5.3-15 kann abgelesen werden, dass die Selektivität von Nicotinsäureamid für die hoch konzentrierten Ausgangslösungen 5, 10 und 15 % (g g^{-1}) in Abhängigkeit von der Verweilzeit konstant wird. Die Selektivität von Nicotinsäureamid wird nach 400 s Verweilzeit bei der Ausgangslösung von 15 und 10 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril mit ca. 18 % erreicht. Für die 5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril-Lösung ist die Selektivität von Nicotinsäureamid bei der gleichen Verweilzeit mit ca. 13 % bestimmt worden. Die 0,5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril-Lösung ist ab ca. 200 s Verweilzeit in konzentriertem Ammoniak vollständig zu Nicotinsäure umgesetzt.

Bei höheren Temperaturen läuft die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in konzentriertem Ammoniak auch zu Nicotinsäure. In der nächsten Abbildung 5.3-16 werden bei gleicher Temperatur von 280 °C die Selektivitäten von Nicotinsäure für vier verschiedene

Ausgangskonzentrationen von Nicotinsäurenitril in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt.

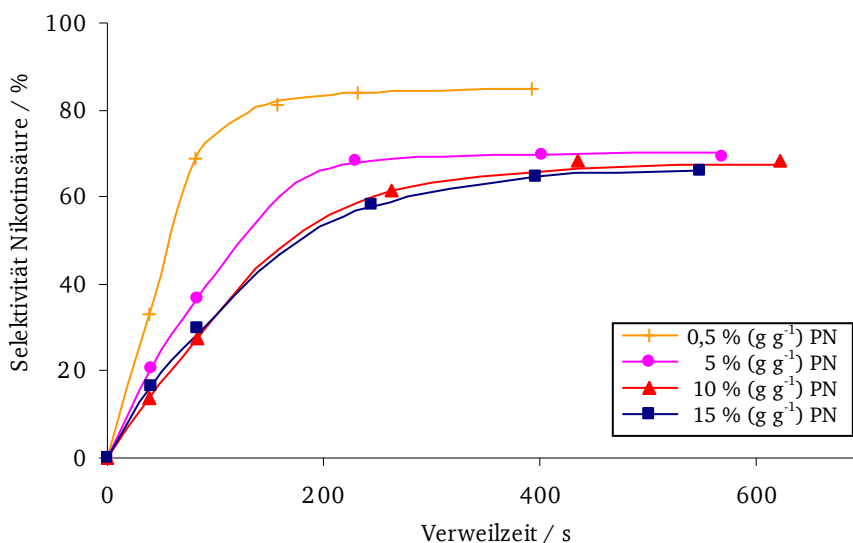


Abb. 5.3-16: Selektivität für Nicotinsäure (aus 5, 10 und 15 % Ausgangskonzentration von Nicotinsäurenitril) als Funktion der Verweilzeit für konzentrierte Ammoniaklösungen bei einer Temperatur von 280 °C, Druck: 30 MPa.

Die Selektivität von Nicotinsäure steigt mit der Verweilzeit bis ca. 300 s und bleibt dann konstant. Die hoch konzentrierten Lösungen 5, 10, 15 % (g g⁻¹) verhalten sich bei 280 °C sowie nach 400 s Verweilzeit ähnlich und erreichen zusammen eine gleich bleibende Selektivität von ca. 70 %. Die 0,5 % (g g⁻¹)-ige Nicotinsäureamid-Lösung erreicht nach der gleichen Verweilzeit von 400 s ebenfalls eine konstante Selektivität von ca. 85 %.

Durch die entstehende konstante Selektivität, sowohl an Nicotinsäureamid als auch an Nicotinsäure, konnte gezeigt werden, dass in Ammoniaklösungen ein Gleichgewicht zwischen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid vorliegt, das bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich ist. Bei 250 °C erreicht die Selektivität von Nicotinsäureamid ca. 6 % und die Selektivität von Nicotinsäure ca. 77 % (siehe Tabellen 8.4-24 – 8.4-26). Bei 300 °C bleibt die Selektivität von Nicotinsäureamid auf ca. 28 % und die Selektivität von Nicotinsäure auf ca. 56 % (siehe Tabellen 8.4.43 – 8.4-45). Bei höheren Temperaturen in Ammoniak-Lösungen wird das Gleichgewicht zum Nicotinsäureamid verschoben.

Zusätzlich zu dem sich ausbildenden Gleichgewicht zwischen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid entsteht bei höheren Temperaturen aus Nicotinsäure Pyridin. In Abbildung 5.3-17 werden bei der Temperatur von 300 °C die Selektivitäten von Pyridin für vier verschiedene Nicotinsäurenitril-Anfangskonzentrationen dargestellt.

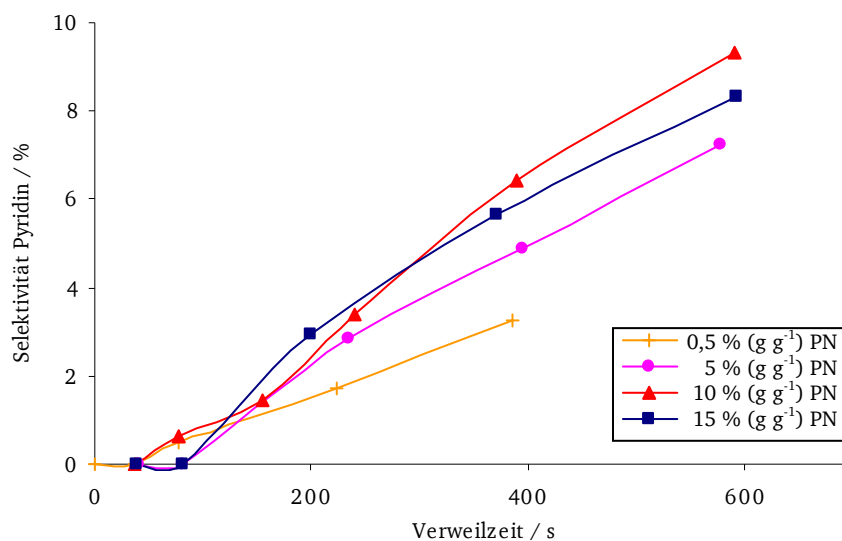


Abb. 5.3-17: Selektivität für Pyridin (aus 5, 10 und 15 % (g g⁻¹) Ausgangskonzentration von Nicotinsäurenitril) als Funktion der Verweilzeit für konzentrierte Ammoniaklösungen bei einer Temperatur von 300 °C, Druck: 30 MPa.

Die Selektivität von Pyridin steigt mit der Verweilzeit. Die Selektivitäten von Pyridin verlaufen bei 300 °C in konzentrierten Lösungen von Nicotinsäurenitril fast identisch. Nach 400 s Verweilzeit werden die Selektivitäten von Pyridin zwischen 5 und 7 % erreicht. Die Selektivität von Pyridin in der 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril-Ausgangslösung erreicht nach der gleichen Verweilzeit von 400 s nur 3 %.

Mit den Ergebnissen wird bestätigt, dass die Decarboxylierungsreaktion von Nicotinsäure durch einen höheren Ammoniakanteil in der Reaktion unterdrückt wird. In der Ausgangslösung mit 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril ist das Verhältnis zwischen Ammoniak und Nicotinsäurenitril deutlich größer als in der Ausgangslösung mit 15 % Nicotinsäurenitril, in der die Gleichgewichtskonstante durch die Umsetzung von Nicotinsäure zu Nicotinsäureamid oder zu ihrem Ammoniumsalz verschoben ist.

Entsprechend den durchgeführten Experimenten werden für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril zu Nicotinsäure als optimale Reaktionstechnische-Bedingungen 280 °C und 30 MPa vorgeschlagen.

5.3.5 Druckeinfluss auf die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril

Die Hydrolyse von 5 % Nicotinsäurenitril in konzentriertem Ammoniak wurde mit einer Druckvariation zwischen 20 und 40 MPa untersucht, um den Druckeinfluss auf die Hydrolyse besser abzuschätzen.

In Abbildung 5.3-18 werden die Selektivitäten von Nicotinsäureamid bei 280 °C bei fünf verschiedene Drucksituationen bei, 20, 25, 30, 35, 40 MPa und der Verweilzeit-abhängigkeit dargestellt.

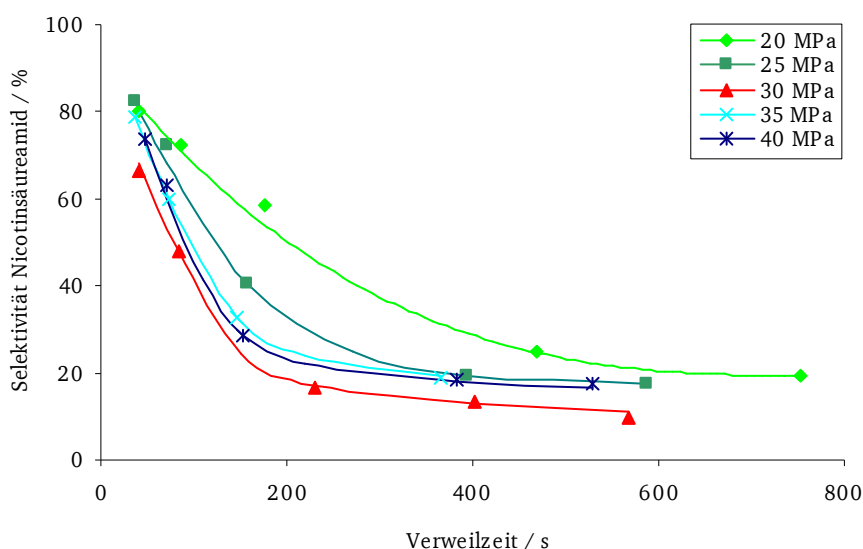


Abb. 5.3-18: Selektivität an Nicotinsäureamid in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 280 °C und verschiedenen Drücken in konzentriertem Ammoniak.

Aus dem erhaltenen Selektivitätsverlauf von Nicotinsäureamid bei 280 °C und bei verschiedenen Drücken kann man schließen, dass die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril geringfügig von Druck und Dichte abhängig ist. Der Druckeinfluss ist besonders bei mittleren Verweilzeiten erkennbar. Bei der Temperatur von 280 °C und bei dem Druck von 20 MPa und bei der Verweilzeit von 200 s ist die Selektivität von Nicotinsäureamid bei nahezu 55 %. Bei dem Druck von 25 MPa liegt die Selektivität bei ca. 35 %. Bei dem Druck von 35 MPa und 40 MPa liegen die Selektivitäten ebenfalls um 25 %.

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril verläuft mit zunehmenden Druck solange schneller, bis die Selektivitäten einen konstanten Wert von ca. 18 % erreichen. Die Selektivität ist durch das sich ausbildende Gleichgewicht zwischen Nicotinsäureamid und Nicotinsäure festgelegt.

In Abbildung 5.3-19 werden die Selektivitäten von Nicotinsäure bei 280 °C bei gleicher Druckvariation in Abhängigkeit der Verweilzeit gezeigt.

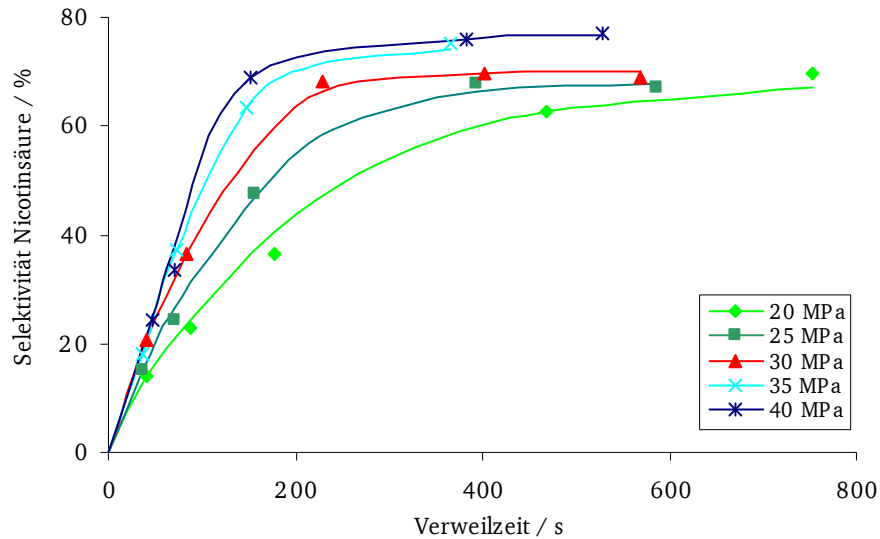


Abb. 5.3-19: Selektivität an Nicotinsäure in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 280 °C und verschiedenen Drücken in konzentriertem Ammoniak.

Die konstante Selektivität wird bei höherem Druck schneller erreicht. Die beste Selektivität von Nicotinsäure mit 74 % wird bei 40 MPa erreicht.

Die Druckerhöhung im Bereich zwischen 20 und 40 MPa zeigt, dass nur für Verweilzeiten bis zu 600 s die Druckänderung einen wesentlichen Einfluss auf die Selektivität hat.

5.3.6 Suche nach dem mathematischen Reaktormodell

Für das Selektivität/Umsatz-Verhalten eines chemischen Reaktors ist nicht nur die Kinetik der ablaufenden Reaktion entscheidend, sondern auch die Verweilzeit-Verteilung, die den Reaktionspartnern für die Reaktion zur Verfügung steht, d.h. das hydrodynamische Verhalten [Vog-1999]. In dieser Arbeit wurde die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in einem Strömungsrohr-Reaktor durchgeführt. Um das ideale Strömungsrohrmodell einfach für die kinetische Modellierung zu übernehmen, soll in dem Rohr unter Versuchsbedingungen die turbulente Strömung nachgewiesen werden.

Das Strömungsverhalten wird mit der Reynoldszahl beschrieben (Gl. 5.3-1):

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad (5.3-1)$$

u: Geschwindigkeit / m s^{-1}

d: Rohrrinnendurchmesser / m

ρ : Dichte / kg m^{-3}

η : dynamische Viskosität / $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

Die kritische Reynoldszahl, die den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung kennzeichnet, liegt bei $Re > 2300$. Im Versuchsreaktor ergeben sich je nach eingestelltem Massenstrom, Dichte und Viskosität Reynoldszahlen zwischen 12 und 120, so dass ein laminares Strömungsprofil angenommen werden muss.

Die Abweichung vom idealen hydrodynamischen Verhalten (Grenzfälle: Pfropfenströmung und vollständige Rückvermischung) kann man durch die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens eines realen Reaktors ermitteln und entscheiden, mit welchem Reaktormodell der reale Reaktor am besten beschrieben werden kann.

Zur Überprüfung des Strömungsrohrverhaltens wurde hier die Verweilzeitverteilung des Reaktors mit Hilfe von einer Stoßmarkierung (Na_2SO_4) ermittelt. Eine kleine Menge einer verdünnten wässrigen Na_2SO_4 -Lösung wurde mit einer Spritze über einen Dreiwegehahn in die Rohrleitung zwischen HPLC-Pumpe und Versuchsrohrreaktor eindosiert. Dann wurde VE-Wasser durch die Gesamtanlage mit einem konstanten Massenstrom von 1 g min^{-1} , bei 25°C und 30 MPa gefördert. Die zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit wurde

am Reaktorausgang mit einer Leitfähigkeitsmesszelle registriert. Die gemessenen Leitfähigkeitswerte sind in der Tabelle 5.3-1 angeführt.

Mehr Information über einen Reaktor sind über Berechnung der Verteilungsfunktionen $w(t)$ und $F(t)$ zugänglich. Die Verweilzeitverteilung $w(t)$ bezeichnet eigentlich die relative Stoffmenge pro Zeit am Reaktorausgang. Es wird folgendes berechnet:

$$w(t) = \frac{\dot{M}(t)}{M^0} \quad (5.3-2)$$

In Abbildung 5.3-20 ist die Verteilungsfunktion für den Versuchsrührreaktor in Abhängigkeit der Verweilzeit dargestellt.

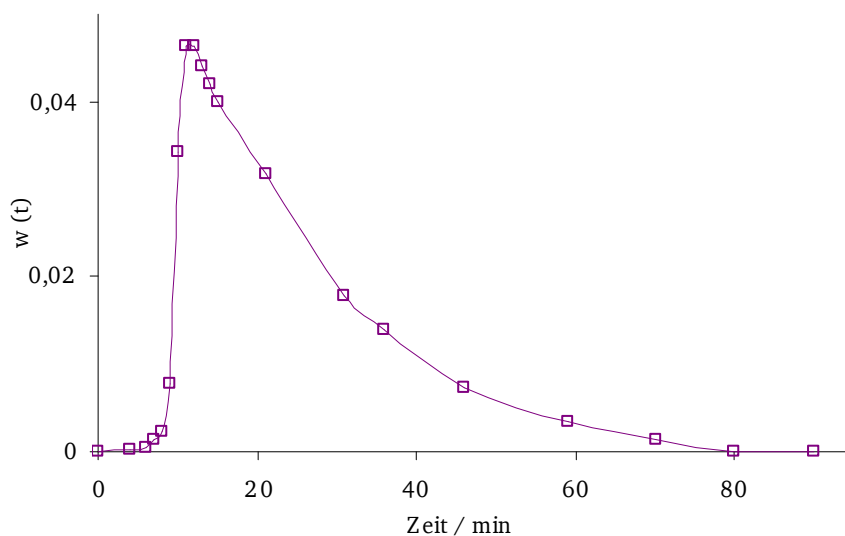


Abb. 5.3-20: Verweilzeit-Verteilungsfunktion von der Stoßmarkierung für den Rohrreaktor.

Die berechnete hydrodynamische Verweilzeit der Reaktoren mit Dispersion unterscheidet sich meistens von der mittleren Verweilzeit (die „wahre“ Verweilzeit). Aus diesem Grund wird die mittlere Verweilzeit (Gl. 5.3-3) aus der Verteilungsfunktion wie folgt ermittelt:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t \cdot dF(t) \quad (5.3-3)$$

Die Summenverteilungsfunktion $F(t)$ (Gl. 5.3-4) kann man durch die Integration der Verteilungsfunktion $w(t)$ erhalten.

$$F(t) = \int_0^t w(t') \cdot dt' \quad (5.3-4)$$

Das Volumen des Versuchsreaktors ist 7,8 mL, so dass nach einem Volumenstrom von 1 mL min^{-1} die hydrodynamische Verweilzeit 7,8 Minuten ergibt. Aus der Berechnung der Verteilungsfunktion $F(t)$ liegt die tatsächliche mittlere Verweilzeit jedoch bei ca. 26 Minuten.

Tab. 5.3-1: Die gemessenen Leitfähigkeitwerte, berechnete Verteilungsfunktion und mittlere Verweilzeit für den Versuchsreaktor.

| Zeit / Min. | Leitfähigkeit / μS | Verteilung $w(t)$ / min^{-1} | Summen- Verteilung $F(t)$ / - | Verweilzeit $\bar{\tau} = \int t \, dF(t)$ / min |
|----------------|----------------------------------|--|----------------------------------|---|
| 0 | 19,3 | 0,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 4 | 23,8 | 0,00027 | 0,00045 | 0,0009 |
| 6 | 26,3 | 0,00046 | 0,00118 | 0,0045 |
| 7 | 39,4 | 0,00141 | 0,00212 | 0,0106 |
| 8 | 52,2 | 0,00234 | 0,00400 | 0,0247 |
| 9 | 127 | 0,00777 | 0,00906 | 0,0677 |
| 10 | 490 | 0,03421 | 0,03006 | 0,2672 |
| 11 | 657 | 0,04637 | 0,07035 | 0,6903 |
| 12 | 658 | 0,04644 | 0,11676 | 1,2240 |
| 13 | 626 | 0,04412 | 0,16204 | 1,7900 |
| 14 | 597 | 0,04201 | 0,20510 | 2,3713 |
| 15 | 568 | 0,03989 | 0,24605 | 2,9651 |
| 21 | 457 | 0,03181 | 0,46118 | 6,8373 |
| 31 | 266 | 0,01791 | 0,70979 | 13,3013 |
| 36 | 211 | 0,01390 | 0,78932 | 15,9657 |
| 46 | 121 | 0,00735 | 0,89561 | 20,3234 |
| 59 | 66 | 0,00339 | 0,96545 | 23,9903 |
| 70 | 40 | 0,00146 | 0,99212 | 25,7103 |
| 80 | 20 | 0,00000 | 0,99940 | 26,2563 |
| 90 | 20 | 0,00000 | 0,99940 | 26,2563 |

Bei kleinen Abweichungen vom idealen Verweilzeitverhalten lässt sich der reale Rohrreaktor in der Regel mit dem sog. Dispersionsmodell (zusätzlicher Dispersionsstrom ist der Pfropfenströmung überlagert) oder Zellenmodell (Kaskade idealer Rührkessel) beschreiben. Das Dispersionsmodell berücksichtigt durch die axialen Dispersionskoeffizienten den Grad der Rückvermischung. Dieses Modell lässt sich vor allem bei solchen Strömungen anwenden, die nur geringfügig vom idealen Verhalten der Kolbenströmung abweichen.

Viele reale Strömungsrohre sind oft durch eine Reihe idealer Rührkessel (Zellenmodell) zu beschreiben. Nach der ersten Untersuchung von Verweilzeitverhalten mit der

Verdrängungsmarkierung wurde auch hier geplant, das Kaskadenmodell für die kinetische Modellierung anzuwenden. Allerdings hat die weitere Untersuchung mit der Stoßmarkierung gezeigt, dass das reale Verweilzeitverhalten davon beträchtlich (siehe Abbildung 5.3-20) abweicht. Bei der Auswahl des Reaktormodells sollte auch das große Tailing der Verweilzeit-Verteilungsfunktion berücksichtigt werden.

Aufgrund des sehr starken laminaren Strömungsprofils (Re zwischen 12 und 120) kann die erhaltene Verteilungsfunktion mit dem laminaren Strömungsrohrmodell verglichen werden. In Abbildung 5.3-21 ist das Modell des laminaren Strömungsrohres zusammen mit der Verweilzeit-Verteilungsfunktion dargestellt.

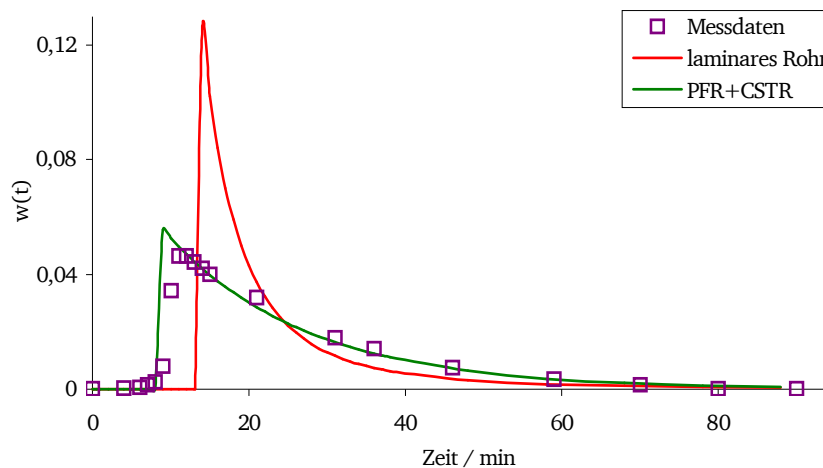


Abb. 5.3-21: Die Verteilungsfunktion für Laminare-Rohr-Modell und für ein PFR+CSTR Modell, zusammen mit Messdaten.

Die Verteilungsfunktion des laminaren Strömungsrohr-Modells zeigt in Abbildung 5.3-21 zu große Abweichung von den Messdaten, so dass dieses Reaktormodell für die kinetische Berechnung nicht übernommen werden kann.

Eine weitere Anpassung der Verteilungsfunktion an verschiedene Reaktormodelle wurde mit Hilfe der Software Presto[®] übernommen. Mit dem Programm kann man nicht nur kinetische Modellierungen durchführen, sondern auch verschiedene Verteilungsfunktionen unterschiedlicher Reaktortypen zusammen vergleichen. Das reale System lässt sich mit einer Kombination von einem idealen Strömungsrohr (PFR – Plug Flow Reactor) und einem idealen Rührkessel (CSTR – Continuous Flow Stirred Tank Reactor) im Volumen-Verhältnis 1 zu 2 ausgezeichnet beschreiben.

In Abbildung 5.3-21 ist die Verteilungsfunktion vom realen Rohrreaktor zusammen mit dem kombinierten Reaktorsystem (PFR und CSTR in Reihe geschaltet) zusammengestellt. Die Verteilungsfunktion vom Reaktormodell (PFR und CSTR) bedeckt die Verteilungsfunktion des realen Rohrreaktores im ganzen Verweilzeitbereich sehr gut, so dass das Reaktorsystem von PFR und CSTR für die kinetische Berechnung angenommen werden kann.

Dieses Reaktorsystem (PFR und CSTR) kann man, wie in Abbildung 5.3-22 gezeigt, schematisch darstellen:

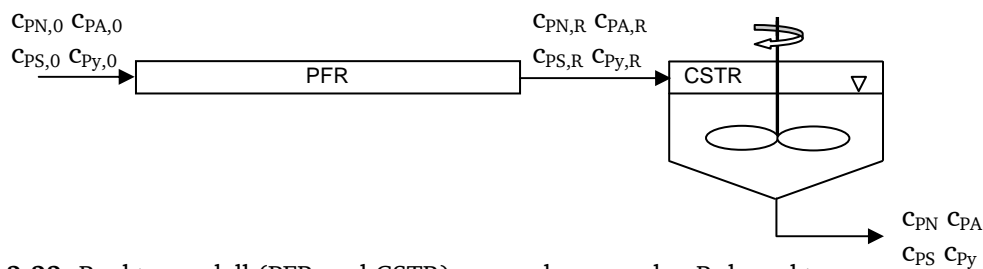


Abb. 5.3-22: Reaktormodell (PFR und CSTR) passend zum realen Rohrreaktor.

In dem Reaktormodell werden zuerst die Konzentrationsänderungen im idealen Rohrreaktor und dann im idealen kontinuierlichen Rührkessel berechnet. Die kinetische Modellierung der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril wurde mittels der Software Microsoft Excel[®] erfolgreich durchgeführt.

5.3.7 Kinetische Modellierung der Hydrolyse

Rohrreaktoren werden mit partiellen Differentialgleichung (PDE – partial differential equation) 5.3-5 [Vog-2000] berechnet:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Akkumulations-}} = \underbrace{-u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}_{\text{Konvektions-}} + \underbrace{D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}}_{\text{Dispersions-}} + \underbrace{\sum_j v_{i,j} \cdot r_j}_{\text{Reaktionsterm}} \quad (5.3-5)$$

Für die Modellierung der Kinetik in idealen Strömungsrohrreaktor werden folgende Randbedingungen angenommen:

- stationärer Reaktionsablauf (Gl. 5.3-6):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0. \quad (5.3-6)$$

- konstante Strömungsgeschwindigkeit u bei idealer Kolbenströmung;

$$u = |u| = \text{konstant.}$$

- Vernachlässigung der axialen Dispersion.

Damit vereinfacht sich Gleichung 5.3-5 wie folgt (Gl. 5.3-7):

$$u \cdot \frac{dc_i}{dx} = \sum_j v_{ij} \cdot r_j. \quad (5.3-7)$$

Für die Geschwindigkeit u im idealen Strömungsrohrreaktor gilt Gleichung 5.3-8:

$$u = \frac{dx}{d\tau}. \quad (5.3-8)$$

Wird dies in die Gleichung 5.3-7 eingesetzt, so entsteht die Gleichung 5.3-9:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \sum_j v_{ij} \cdot r_j. \quad (5.3-9)$$

Das Anfangswertproblem aus (Gl. 5.3-9) wurde hier mit einem Euler-Verfahren gelöst, das die folgende Approximation (Gl. 5.3-10) beinhaltet:

$$\frac{dc}{d\tau} \approx \frac{\Delta c}{\Delta \tau}. \quad (5.3-10)$$

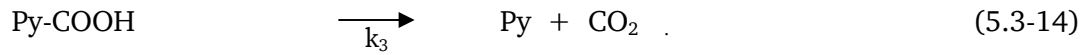
Damit lässt sich Gleichung 5.3-9 vereinfachen und zu Gleichung 5.3-11 umformen:

$$c_{i,n+1} = c_{i,n} + \sum_j v_{ij} \cdot r_j \cdot \Delta \tau. \quad (5.3-11)$$

n : Laufindex der Schritte

$\Delta \tau$: Schrittweite / s.

Der Hydrolyse-Prozess von Nicotinsäurenitril wird hierbei mit folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben (Gl. 5.3-12 bis 5.3-14):



Nach Berücksichtigung der Reaktionsgleichungen, d. h. geeignete kinetische Ansätze zur Beschreibung einzelner Reaktionsschritte der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril (Gl. 3.4-20 bis 3.4-23) können die jeweiligen Konzentrationen für den idealen Strömungsrohrreaktor aus den partiellen Differentialgleichungen (5.3-15 bis 5.3-18) errechnet werden:

$$c_{\text{PN}, n+1} = c_{\text{PN}, n} - k_1 \cdot c_{\text{PN}, n} \cdot \Delta\tau \quad (5.3-15)$$

$$c_{\text{PA}, n+1} = c_{\text{PA}, n} + (k_1 \cdot c_{\text{PN}, n} - k_2 \cdot c_{\text{PA}, n} + k_{m2} \cdot c_{\text{PS}, n}) \cdot \Delta\tau \quad (5.3-16)$$

$$c_{\text{PS}, n+1} = c_{\text{PS}, n} + (k_2 \cdot c_{\text{PA}, n} - k_{m2} \cdot c_{\text{PS}, n} - k_3 \cdot c_{\text{PS}, n}) \cdot \Delta\tau \quad (5.3-17)$$

$$c_{\text{Py}, n+1} = c_{\text{Py}, n} + k_3 \cdot c_{\text{PS}, n} \cdot \Delta\tau \quad (5.3-18)$$

Die Ausgangskonzentrationen vom Strömungsrohrreaktor sind gleichzeitig die Eingangskonzentrationen für den idealen kontinuierlichen Rührkessel.

Der ideale kontinuierlichen Rührkessel hat ein intensiv durchmischtes Volumen, in dem keine Gradienten von Konzentrationen auftreten, deswegen lässt sich die differentielle Stoffmengenbilanz durch die Gleichung 5.3-19 [Vog-2000] beschreiben:

$$\underbrace{\frac{dc_i}{dt}}_{\text{Akkumulations-}} = \underbrace{\frac{1}{\tau}(c_{i,0} - c_i)}_{\text{Konvektions-}} + \underbrace{\sum_j v_{ij} \cdot r_j}_{\text{Reaktionsterm}} \quad (5.3-19)$$

Im stationären Betrieb ist die Akkumulation (Gl. 5.3-20) nicht vorhanden:

$$\frac{dc_i}{dt} = 0 \quad (5.3-20)$$

Die Konzentrationsänderungen im idealen kontinuierlichen Rührkessel (CSTR) lässt sich durch Gleichung 5.3-21 beschreiben:

$$\frac{c_{i,0} - c_i}{\tau} + \sum_j v_{ij} \cdot r_j = 0. \quad (5.3-21)$$

Werden die kinetischen Reaktionsmodelle der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril (Gl. 3.4-20 bis 3.4-23) in die Gleichung 5.3-21 eingesetzt, können die kinetischen Modelle für den kontinuierlichen Rührkessel 5.3-22 bis 5.3-25 erstellt werden:

$$(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot c_{PN} = c_{PN,R} \quad (5.3-22)$$

$$-k_1 \cdot \tau \cdot c_{PN} + (1 + k_2 \cdot \tau) \cdot c_{PA} - k_{m2} \cdot \tau \cdot c_{PS} = c_{PA,R} \quad (5.3-23)$$

$$-k_2 \cdot \tau \cdot c_{PA} + (1 + k_{m2} \cdot \tau + k_3 \cdot \tau) \cdot c_{PS} = c_{PS,R} \quad (5.3-24)$$

$$-k_3 \cdot \tau \cdot c_{PS} + c_{Py} = c_{Py,R} \quad (5.3-25)$$

Die Gleichungen 5.3-22 bis 5.3-25 sind nach den Stoffkonzentrationen gruppiert, um eine Matrix M mit den Stoffkoeffizienten und ein Vektor Y mit den Eingangskonzentrationen am kontinuierlichen Rührkessel (Abbildung 5.3-23) zu erstellen. Die Koeffizientenmatrix M ist so gestaltet, dass in den Spalten die Koeffizienten der Reaktion und in den Zeilen die Koeffizienten der Stoffkomponenten eingesetzt sind.

$$M = \begin{bmatrix} 1 + k_1 \cdot \tau & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 \cdot \tau & 1 + k_2 \cdot \tau & -k_{m2} \cdot \tau & 0 \\ 0 & -k_{m2} \cdot \tau & 1 + k_{m2} \cdot \tau + k_3 \cdot \tau & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 \cdot \tau & 1 \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} c_{PN,R} \\ c_{PA,R} \\ c_{PS,R} \\ c_{Py,R} \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} c_{PN} \\ c_{PA} \\ c_{PS} \\ c_{Py} \end{bmatrix}$$

Abb. 5.3-23: Koeffizientenmatrix M und Konzentrationsvektoren X und Y.

Die Konzentration am Ausgang des idealen kontinuierlichen Rührkessels X wird durch die Multiplikation der inversen Matrix M und dem Vektor Y bestimmt (Gl. 5.3-26).

$$M^{-1} \cdot Y = X \quad (5.3-26)$$

Mit Microsoft Excel® lässt sich die Multiplikation der Matrix mit einem Befehl MMULT (AZ M⁻¹:EZ M⁻¹; AZ Y:EZ Y) realisieren, wobei die Zellbereiche durch AZ als die Anfangszelle und EZ als Endzelle bezeichnet wird. Die inverse Koeffizienten Matrix M bekommt man aus dem Befehl (Matrix Inversion) MINV(AZ M:EZ M).

Vor der Berechnung muss man noch auf die Determinante jeder Matrix achten, da das Gleichungssystem nur lösbar ist, wenn $\det M \neq 0$ ist. Bei Microsoft Excel® funktioniert dies mit dem Befehl MDET(AZ M:EZ M).

Die Konzentrationswerte des kinetischen Modelles werden mit den gemessenen Konzentrationsdaten mit Hilfe von Microsoft Excel® zusammengestellt. Während der Berechnung wird die Geschwindigkeitskonstante im kinetischen Modell erster Ordnung so verändert, dass die Abweichung zwischen beiden Konzentrationen durch das mittlere Fehlerquadrat klein wird. Zum visuellen Vergleich werden die Konzentrationsverläufe von allen Stoffen gleichzeitig im Diagramm aufgetragen. Falls die Abweichung zu groß ist, werden die Geschwindigkeitskonstanten für die weitere Berechnung der Aktivierungsenergie nicht verwendet.

5.3.8 Ergebnisse der kinetischen Modellierung

Die Anpassung des kinetischen Modells an die Messwerte erfolgt in mehreren iterationsschritten mit der Solver-Funktion von Microsoft Excel®. Hierbei wurden die Geschwindigkeitskonstanten so angepasst, dass die mittlere Fehlerquadratsumme aus gemessener und berechneter Konzentration minimalisiert wird.

Als Beispiel wird das Konzentration-Verweilzeit-Verhalten für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser ohne Zusätze bei einer Temperatur von 350 °C und einem Druck von 25 MPa in Abbildung 5.3-24 dargestellt.

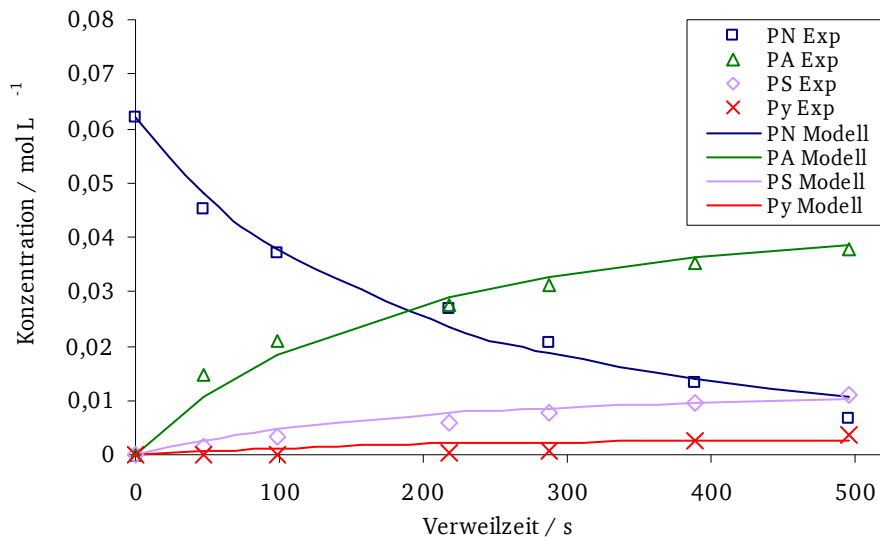


Abb. 5.3-24: Modellerte und experimentelle Konzentrationsverläufe für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser bei 350 °C und 25 MPa.

Die Aktivierungsenergien und die Stoßfaktoren können mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms (Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur) bestimmt werden.

Die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Arrhenius-Funktion werden für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser bei Temperaturen von 200 bis 450 °C und bei einem Druck von 25 MPa in den Abbildungen von 5.3-25 bis 5.3-28 dargestellt.

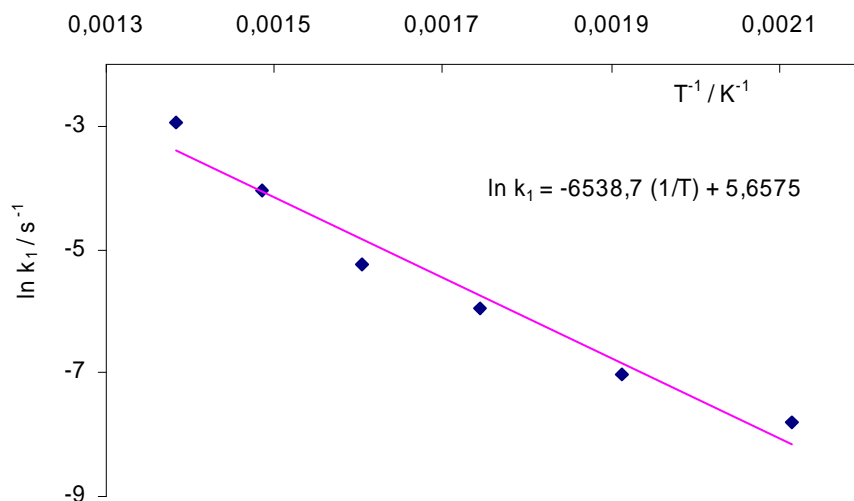


Abb. 5.3-25: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $\ln k_1$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser.

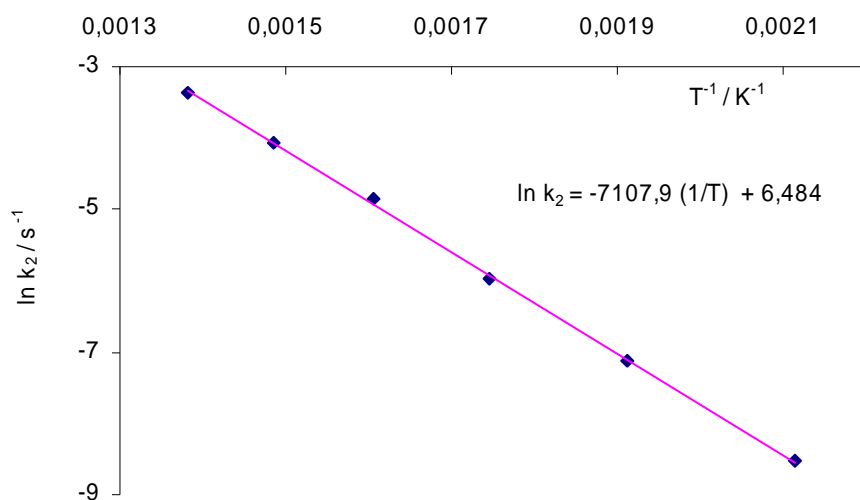


Abb. 5.3-26: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $\ln k_2$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser.

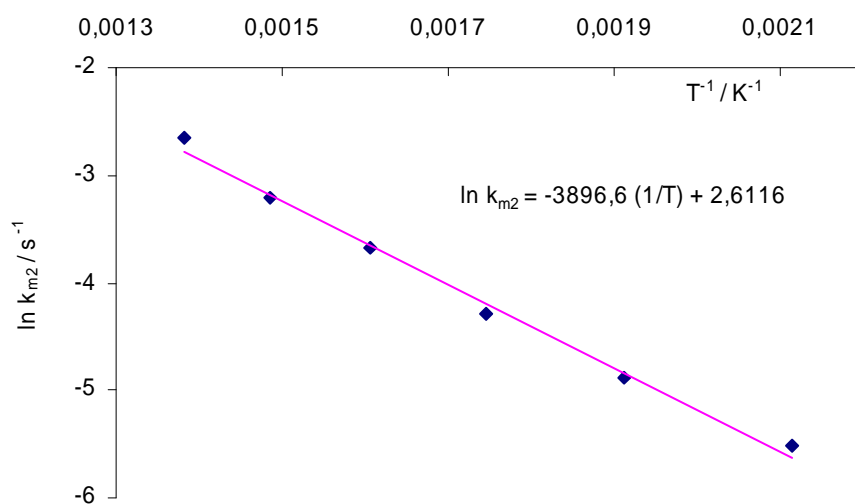


Abb. 5.3-27: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $\ln k_{m2}$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser.

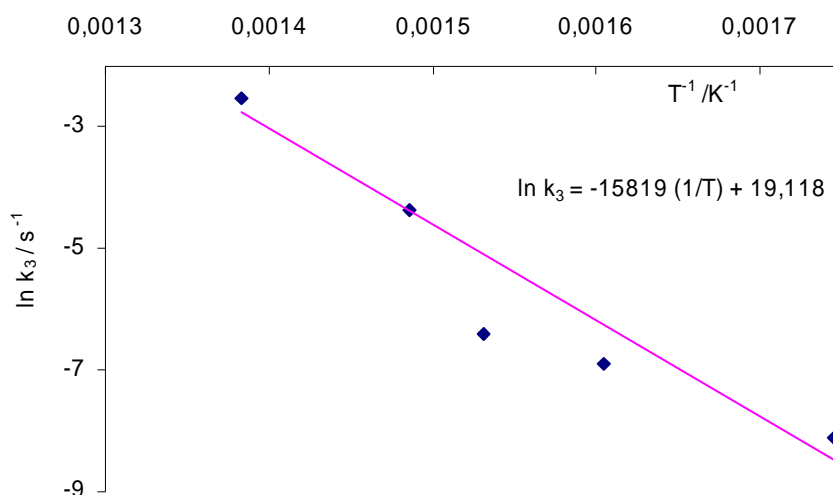


Abb. 5.3-28: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $\ln k_3$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser.

Die ermittelten Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren A sind in Tabelle 5.3-2 aufgeführt.

Die kinetische Modellierung wurde für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril mit 10 mmol L^{-1} Schwefelsäure im Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C und bei zwei Drücken 25 MPa und 30 MPa analog bestimmt. Die Aktivierungsenergie und Stoßfaktoren wurden aus der Geradensteigung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse berechnet und in der Tabelle 5.3-2 eingetragen.

Tab. 5.3-2: Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der Hydrolyse von 0,5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril.

| | Wasser | | 10 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei 25 MPa | | 10 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei 30 MPa | |
|-----------------|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|
| | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ |
| k ₁ | 54 | 286 | 59 | 627 | 60 | 959 |
| k ₂ | 59 | 655 | 105 | $7,13 \cdot 10^7$ | 104 | $8,61 \cdot 10^7$ |
| k _{m2} | 32 | 13,6 | 64 | 9150 | 59 | 5260 |
| k ₃ | 132 | $2,00 \cdot 10^8$ | 149 | $5,802 \cdot 10^{10}$ | 141 | $1,078 \cdot 10^{10}$ |

Im Folgenden werden die simulierten Werte mit den experimentellen Messwerten der Hydrolyse des Nicotinsäurenitrils in reinem Wasser miteinander verglichen.

In Abbildung 5.3-29 sind die Umsätze der modellierten und gemessenen Nitrilhydrolyse als Funktion der Verweilzeit zwischen 0 und 500 s im Temperaturbereich zwischen 250 und 450 °C bei 30 MPa dargestellt.

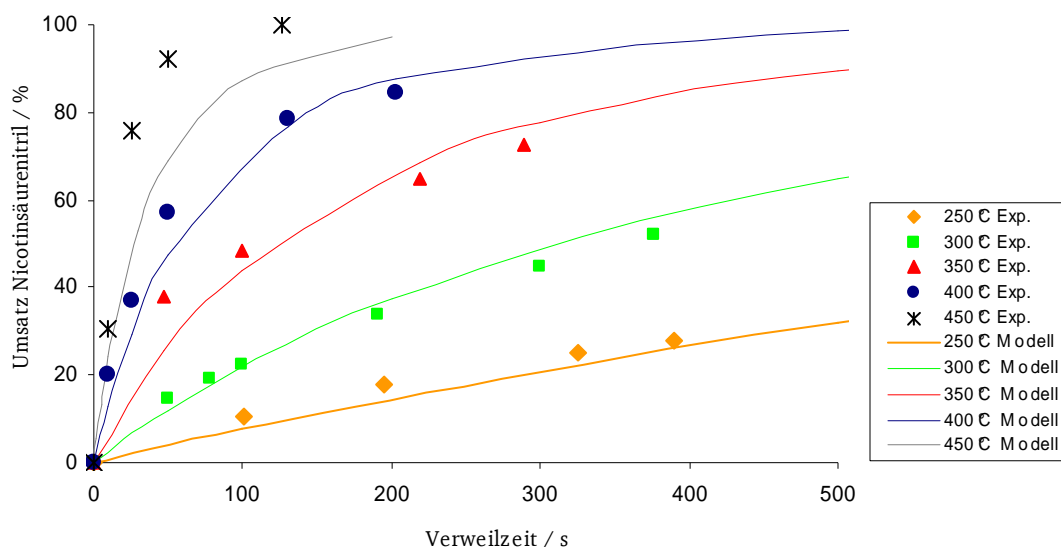


Abb. 5.3-29: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Umsatz von Nicotinsäurenitril für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser in Abhängigkeit der Verweilzeit.

Die simulierten Daten zeigen bei 450 °C niedrigere Umsätze als die experimentellen Messwerte, was durch einen zusätzlichen Abbau des Nicotinsäurenitrils bei überkritischen Bedingungen über radikalische Mechanismen verursacht sein kann.

In den Abbildungen von 5.3-30 bis 5.3-32 sind die modellierten und die gemessenen Selektivitäten bezüglich der Produkte der Nitrilhydrolyse (Nicotinsäureamid, Nicotinsäure und Pyridin) als Funktion der Umsatz von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser zwischen 250 und 450 °C und bei 30 MPa zusammengestellt.

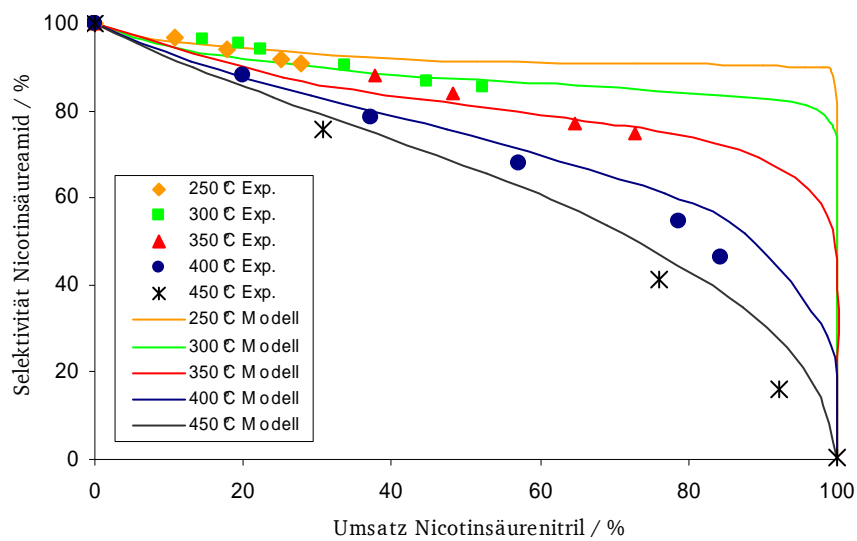


Abb. 5.3-30: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität an Nicotinsäureamid als Funktion der Umsatz von Nicotinsäurenitril für die Nitrilhydrolyse in reinem Wasser zwischen 250 und 450 °C bei 30 MPa.

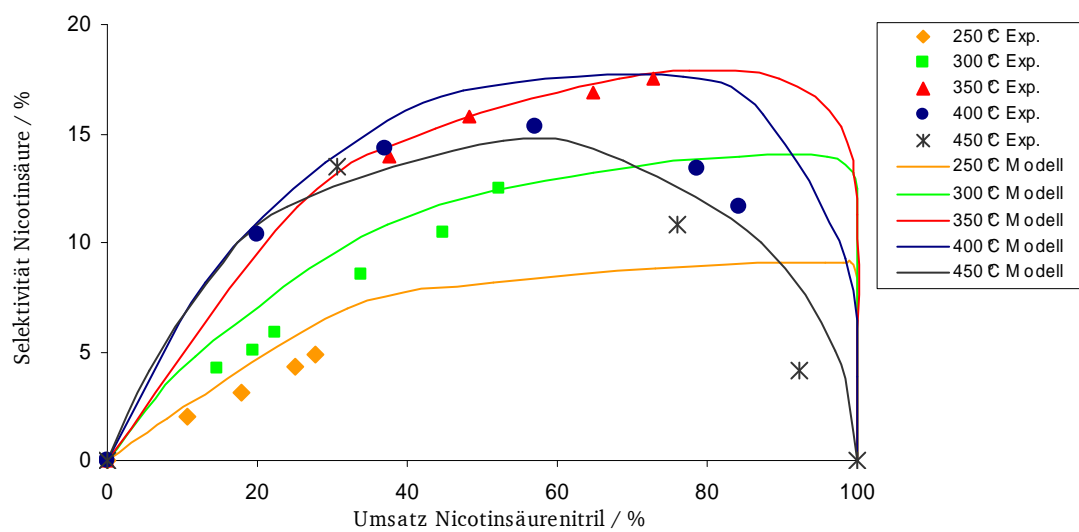


Abb. 5.3-31: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität an Nicotinsäure als Funktion der Umsatz von Nicotinsäurenitril für die Nitrilhydrolyse in reinem Wasser zwischen 250 und 450 °C bei 30 MPa.

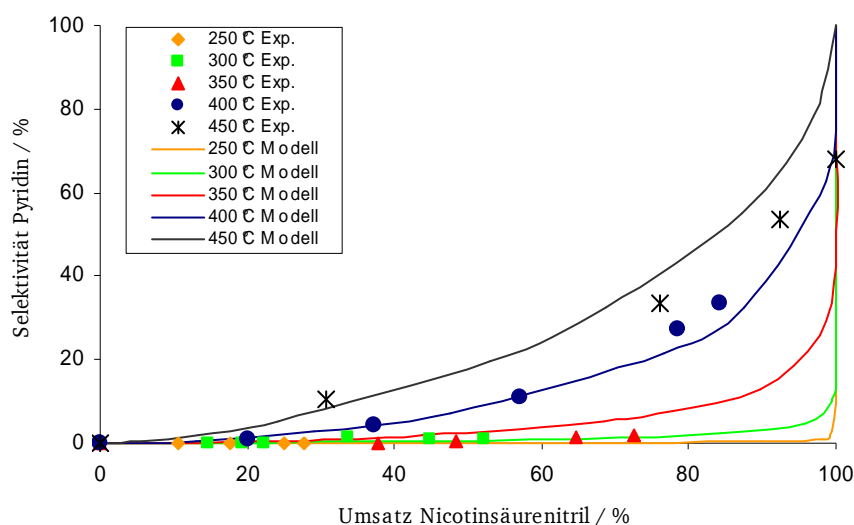


Abb. 5.3-31: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität an Pyridin als Funktion der Umsatz von Nicotinsäurenitril für die Nitrilhydrolyse in reinem Wasser zwischen 250 und 450 °C bei 30 MPa.

Wiederholungsmessungen sowie zusätzliche Messungen mit höheren Anfangskonzentrationen von Nicotinsäurenitril sind notwendig, um den angenommenen Mechanismus der Hydrolyse von Nicotinsäure in reinem Wasser genauer zu bestimmen.

Außerdem haben die Versuchsreihen der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in reinem Wasser den gesamten Verlauf der S-U-Kurven nicht vollständig abgedeckt. Zur Realisierung der längeren Reaktionszeiten wurde ein neuer Reaktor mit einem größeren Reaktionsvolumen erforderlich, der zuvor nicht zur Verfügung stand.

Die einzelnen Reaktionsschritte der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Ammoniaklösungen werden, wie bei der Hydrolyse im Wasser, mit der Geschwindigkeitskonstante über eine kinetische Auswertung pseudo 1. Ordnung ermittelt. Der Verlauf der Nitrilhydrolyse in den Ammoniaklösungen ist sehr stark von der Ammoniakkonzentration abhängig, so dass die Geschwindigkeitskonstanten für jede untersuchte Ammoniaklösung separat bestimmt werden müssen.

Aus der Geradensteigung der Geschwindigkeitskonstanten werden mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms die Aktivierungsenergie und die Stoßfaktoren ermittelt. In der Tabelle 5.3-3 sind die Aktivierungsenergie und die Stoßfaktoren für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Ammoniaklösungen bei Temperaturen zwischen 250 und 330 °C, bei einem Druck von 30 MPa zusammengestellt.

Tab. 5.3-3: Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Ammoniaklösungen.

| Konz. PyCN / %(g g ⁻¹) | Konz. NH ₃ / mol L ⁻¹ | k ₁ | | k ₂ | | k _{m2} | | k ₃ | |
|--|---|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|
| | | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ | E _a / kJ mol ⁻¹ | A / s ⁻¹ |
| 0,5 | 0,005 | 55,4 | 2065 | 164,8 | $3,68 \cdot 10^{12}$ | 0 | 0 | 164,8 | $3,68 \cdot 10^{12}$ |
| 0,5 | 0,05 | 53,5 | 3984 | 184,3 | $7,62 \cdot 10^{13}$ | 60,3 | 58 | 184,3 | $7,62 \cdot 10^{13}$ |
| 0,5 | 1,17 | 50,8 | $193 \cdot 10^2$ | 45,6 | 108 | 0 | 0 | 191,7 | $2,18 \cdot 10^{14}$ |
| 0,5 | 5,88 | 51,8 | $287 \cdot 10^2$ | 33,1 | 18 | 121,1 | $3 \cdot 10^8$ | 284,0 | $1,15 \cdot 10^{22}$ |
| 0,5 | 14,7 | 51,3 | $244 \cdot 10^2$ | 29,6 | 10 | 115,6 | $6 \cdot 10^7$ | 284,2 | $1,24 \cdot 10^{22}$ |
| 5 | 14,7 | 55,6 | $198 \cdot 10^2$ | 38,3 | 44 | 146,2 | $1,58 \cdot 10^{11}$ | 258,7 | $1,22 \cdot 10^{20}$ |
| 10 | 14,7 | 52,9 | 6364 | 42,0 | 85 | 164,5 | $7,89 \cdot 10^{12}$ | 234,8 | $1,47 \cdot 10^{18}$ |
| 15 | 14,7 | 48,7 | 2066 | 47,1 | 179 | 178,9 | $1,47 \cdot 10^{14}$ | 268,0 | $1,21 \cdot 10^{21}$ |

Die ausgewählten simulierten Werte für die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Ammoniak-Lösungen sind mit den experimentellen Messwerten in den folgenden Diagrammen zusammengestellt.

In den Abbildungen von 5.3-32 bis 5.3-34 sind die modellierten und die gemessenen Selektivitäten von Nicotinsäureamid, Nicotinsäure und Pyridin für die Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril in 1,17 mol L⁻¹ Ammoniak-Lösung als Funktion der Verweilzeit dargestellt.

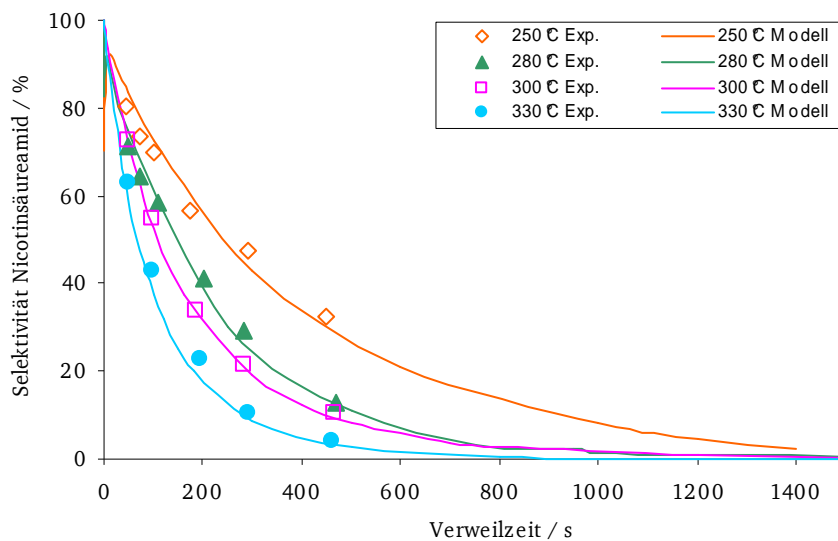


Abb. 5.3-32: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität von Nicotinsäureamid als Funktion der Verweilzeit für die Nitrilhydrolyse in 1,17 mol L⁻¹ Ammoniak-Lösung zwischen 250 und 330 °C bei 30 MPa.

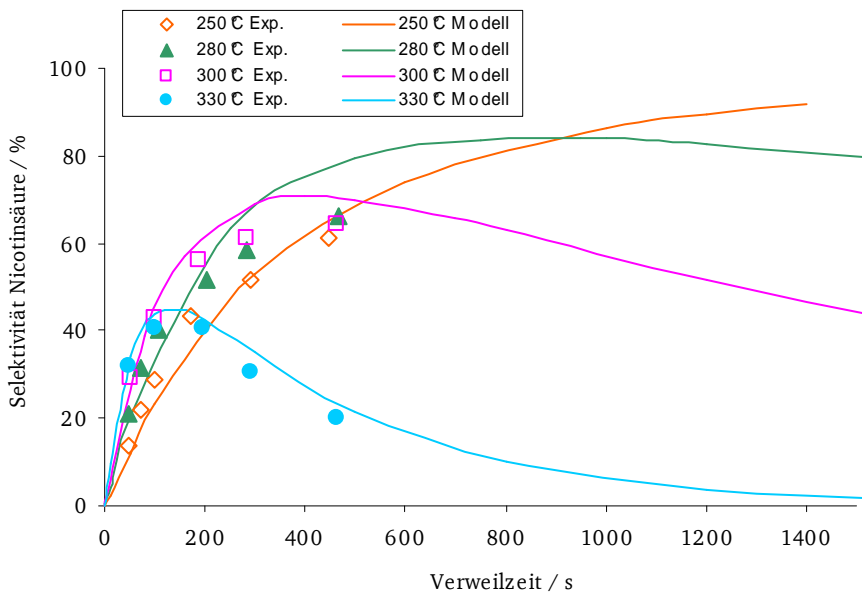


Abb. 5.3-33: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität von Nicotinsäure als Funktion der Verweilzeit für die Nitrilhydrolyse in 1,17 mol L⁻¹ Ammoniak-Lösung zwischen 250 und 330 °C bei 30 MPa.

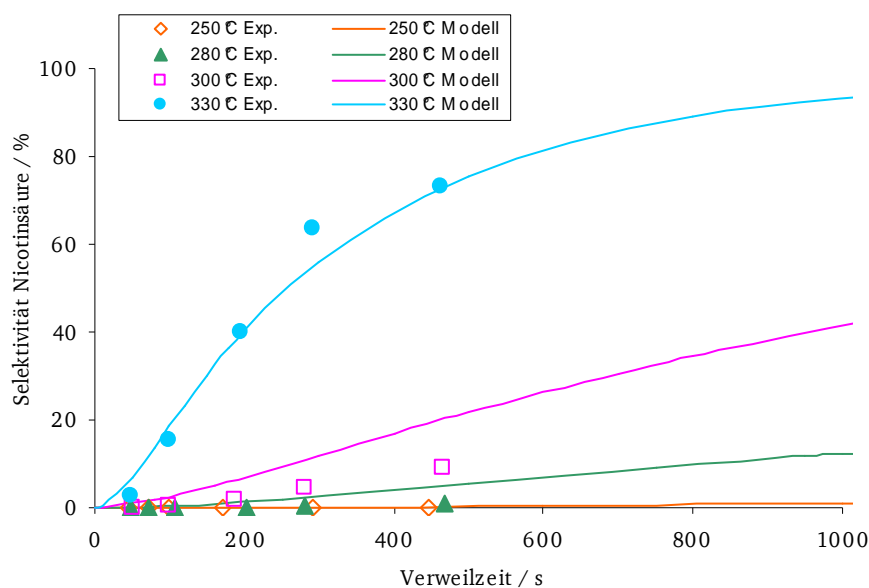


Abb. 5.3-34: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität von Pyridin als Funktion der Verweilzeit für die Nitrilhydrolyse in 1,17 mol L⁻¹ Ammoniak-Lösung zwischen 250 und 330 °C bei 30 MPa.

Es werden zusätzlich die modellierten Daten zusammen mit den gemessenen Selektivitäten von Nicotinsäureamid, Nicotinsäure und Pyridin für die Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril in konzentrierter Ammoniak-Lösung als Funktion der Verweilzeit in den Abbildungen von 5.3-35 bis 5.3-37 dargestellt.

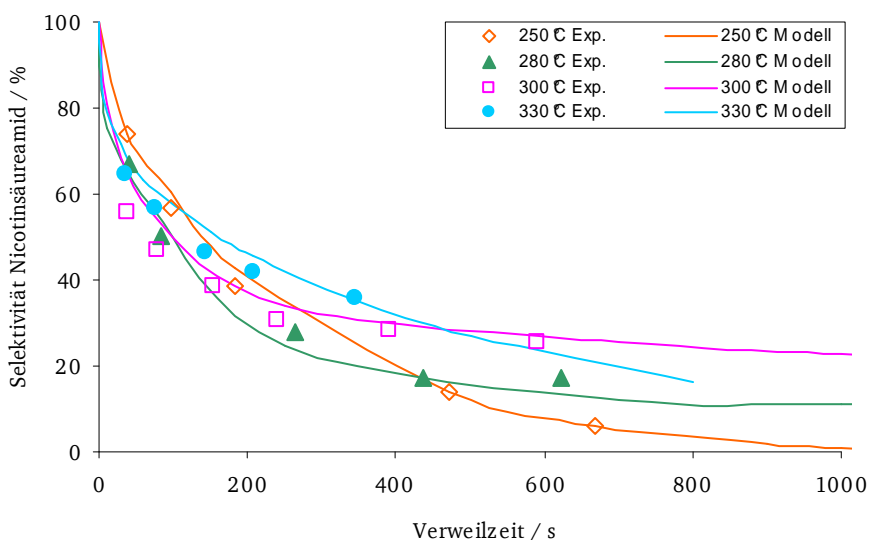


Abb. 5.3-35: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität von Nicotinsäureamid als Funktion der Verweilzeit für die Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril in konzentrierter Ammoniak-Lösung zwischen 250 und 330 °C bei 30 MPa.

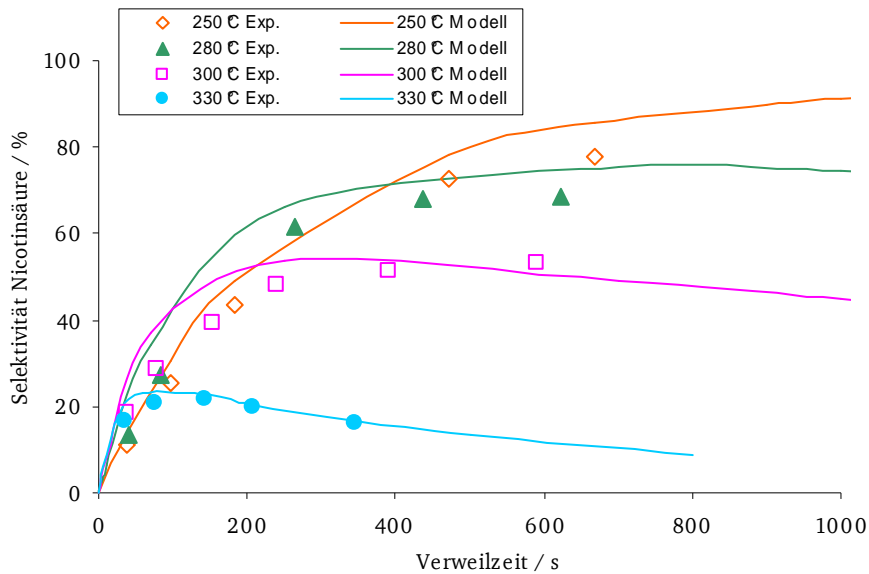


Abb. 5.3-36: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität von Nicotinsäure als Funktion der Verweilzeit für die Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril in konzentrierten Ammoniak-Lösung zwischen 250 und 330 °C bei 30 MPa.

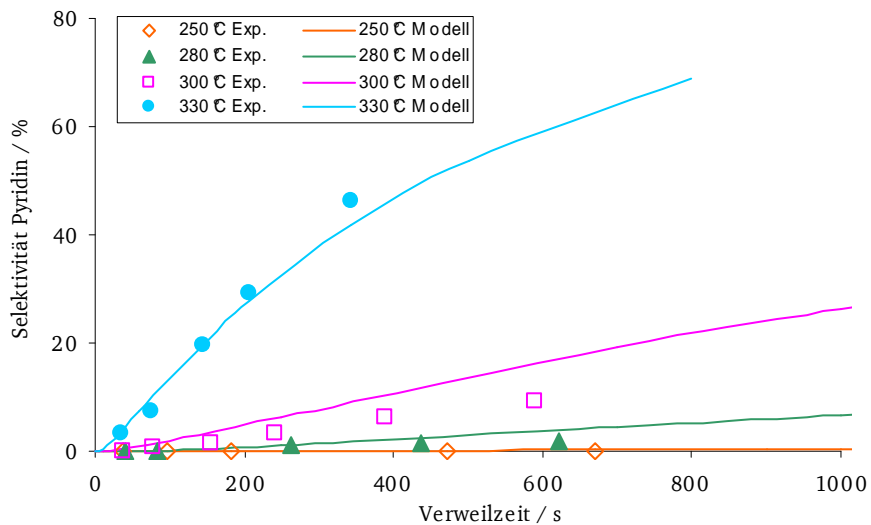


Abb. 5.3-37: Vergleich der modellierten mit der gemessenen Selektivität von Pyridin als Funktion der Verweilzeit für die Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril in konzentrierten Ammoniak-Lösung zwischen 250 und 330 °C bei 30 MPa.

Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Ammoniak-Lösungen mittels des vorgeschlagenen Reaktionsmodells pseudo 1. Ordnung qualitativ die Verläufe der Konzentrationen von Nicotinsäureamid, Nicotinsäure und Pyridin wiedergeben kann.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Dichtebestimmung von binären, wässrigen Lösungen, der Löslichkeit von anorganischen Salzen sowie mit der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril unter nah- und überkritischen Bedingungen.

1. Teil

Zur Dichtebestimmung wurde eigens eine Hochdruckanlage mit implementierter Biegeschwingermesszelle (Firma Anton Paar) gebaut, in der die Dichten von Flüssigkeiten und Gasen im Temperaturbereich von 25 bis 400 °C und einem Druck bis 50 MPa bestimmen werden können. Die zu untersuchende Flüssigkeitsmischung wird in die Messzelle (U-förmiges Rohr) befördert, durch Druck komprimiert und aufgeheizt. Das Rohr wird elektromagnetisch zu ungedämpften harmonischen Schwingungen angeregt. Die Periodendauer, die mit der Dichte funktionell zusammenhängt, wird bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mittels einer Messdatenerfassung (LabView® 7.1) über einen Computer erfasst.

Mit der Messanlage wurden für verschiedene Lösemittel, wie Methanol, Aceton, Essigsäure und Glycerin, zusammen mit ihren wässrigen Gemischen, die Dichte über weite Temperatur- und Druckbereiche vermessen. Die hohe Genauigkeit der experimentell bestimmten Dichten wurde durch Vergleich mit Literaturdaten, wie z. B. von einem 50 % (g g⁻¹)-igen Methanol-Wasser-Gemisch, bestätigt.

Die Dichten aller Reaktionsmischungen zeigen z. T. große Unterschiede im Vergleich mit den Dichten von Wasser. Deswegen sind die Dichten von Lösungsmittel-Gemischen zur Auswertung der Reaktionskinetik, besonders in nah- und überkritischem Bereich, von hoher Bedeutung. In dieser Biegeschwingeranlage können die Dichten auch von anderen homogenen Systemen mit hoher Zuverlässigkeit, Genauigkeit, Flexibilität und Geschwindigkeit bestimmt werden.

2. Teil

In **zweiten Teil** der Arbeit wurde die Löslichkeit von anorganischen Salzen in nah- und überkritischem Wasser untersucht.

Bestimmte chemische Reaktionen, wie Dehydratisierung von Polyolen, Hydrolyse von Estern und Ethern können in nah- und überkritischem Wasser nicht nur durch Druck und Temperatur, sondern auch durch den Zusatz von Elektrolyten beeinflusst werden. Da die Salzlöslichkeit in nah- und überkritischem Wasser stark von den Prozessbedingungen abhängt, ist die quantitative Kenntnis der Löslichkeitskurven für die Planung chemischer Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser wichtig, um das Ausfallen und damit das Verstopfen von Reaktoren zu vermeiden.

Die Salzlöslichkeitsuntersuchungen wurden in einer neu gebauten Hochdruckanlage durchgeführt, die für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C und bis zu einem Druck von 40 MPa ausgelegt ist. In dieser Anlage wurde zuerst die Löslichkeit von Na_2SO_4 untersucht, um die eigenen Messungen mit Literaturdaten zu vergleichen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der experimentellen mit den veröffentlichten Löslichkeitsdaten von Na_2SO_4 innerhalb der Messgenauigkeit, konnten weitere Löslichkeitsuntersuchungen in der Anlage durchgeführt werden.

Die Löslichkeiten von ausgewählten Salzen, wie ZnSO_4 und MgSO_4 , wurden in dieser Arbeit in nah- und überkritischem Wasser bei Temperaturen zwischen 300 und 382 °C und im Druckbereich von 25 bis 40 MPa untersucht. Die Löslichkeitsergebnisse von Salzen lassen sich für den untersuchten Temperatur- und Druckbereich in Abhängigkeit von der Dichte darstellen und mit Polynomen 2-ter Ordnung der Dichte gut erfassen.

3. Teil

Als **drittes Themengebiet** wurde die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in komprimiertem Wasser bei hohen Temperaturen in einem Strömungsrohrreaktor untersucht.

Die Nitrilhydrolyse in nah- und überkritischem Wasser hat im Vergleich zum klassischen Herstellungsprozess unter Normalbedingungen den großen Vorteil, dass sie ohne stöchiometrischen Zusatz von starken Säuren oder Basen durchgeführt werden kann. Aus diesem Grund entfällt die zusätzliche Neutralisierung und teure Salz-Entsorgung.

Die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in **reinem Wasser** wurde im Temperaturbereich 200 bis 400 °C bei konstantem Druck von 25 MPa untersucht. Der Umsatz der Hydrolyse steigt mit zunehmender Temperatur. Ab 350 °C wurden vollständige Umsätze von Nicotinsäurenitril erzielt. Im untersuchten Verweilzeitbereich wurde bei allen Temperaturen jedoch die gleichzeitige Bildung von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure beobachtet. Nicotinsäure wird ab 300 °C zu Pyridin decarboxyliert.

Die berechneten, optimalen Bedingungen zur Durchführung der Nitrilhydrolyse zum Nicotinsäureamid in reinem Wasser liegen bei 250 °C, 25 MPa und 2,2 h Verweilzeit. Bei 98 % Umsatz, werden hierbei 90 % Selektivität bezüglich Nicotinsäureamid und 9 % bezüglich Nicotinsäure erreicht.

Entsprechende Berechnungen bezüglich der Hydrolyse zur Nicotinsäure ergeben optimale Bedingungen bei 350 °C, 25 MPa und einer Verweilzeit von 5 min. Bei 78 % Umsatz erreicht die Selektivität bezüglich Nicotinsäureamid 75 % und bezüglich Nicotinsäure 18 %.

Die Nitrilhydrolyse in Wasser ist zusätzlich mit **10 mmol L⁻¹ H₂SO₄** bei Temperaturen zwischen 250 bis 400 °C und bei 25 sowie 30 MPa untersucht worden. Bei allen Temperaturen wurden die Geschwindigkeiten der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in H₂SO₄-Lösung erhöht. Gleichzeitig wurde eine verstärkte Decarboxylierung von Nicotinsäure beobachtet. Zusätzliche Untersuchungen der Nitrilhydrolyse in dieser H₂SO₄-Lösung bei 25 MPa und 30 MPa haben gezeigt, dass höhere Umsätze von Nicotinsäurenitril bei höherem Druck erzielt werden. Auf diesem Grund wurden weitere Nitrilhydrolysen bei 30 MPa durchgeführt.

Aus dem kinetischen Modell errechnen sich die optimalen Bedingungen zur Durchführung der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ zum Nicotinsäureamid zu 250°C , 30 MPa und 1,1 h Verweilzeit. Bei einem Umsatz von 92 % erreicht die Selektivität von Nicotinsäureamid ca. 60 % und die Selektivität von Nicotinsäure 31 %.

Die maximale Selektivität von 50 % bezüglich Nicotinsäure bei der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril mit $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ wird bei 350°C , 30 MPa und einer Verweilzeit von 30 s erreicht. Bei einem Umsatz von 22% erhält man 33 % Selektivität bezüglich Nicotinsäureamid und 17 % bezüglich Pyridin.

Weitere Untersuchungen der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril wurden mit verschiedenen konzentrierten wässrigen **Ammoniaklösungen** im Temperaturbereich zwischen 250 und 350°C und bei einem Druck von 30 MPa untersucht. Bei konstanter Temperatur steigt der Umsatz der Nitrilhydrolyse mit zunehmender Ammoniakkonzentration, sodass in konzentrierter Ammoniak-Lösung nach der ersten untersuchten Verweilzeit von 36 s bei 250°C ein vollständiger Umsatz erhalten wurde. Während der Nitrilhydrolyse bildet sich zwischen Nicotinsäureamid und Nicotinsäure ein Gleichgewicht, welches bei höheren Temperaturen auf die Seite des Amids verschoben ist. Die unerwünschte Decarboxylierung von Nicotinsäure zu Pyridin beim Einsatz von Ammoniak viel im Vergleich zur Hydrolyse mit H_2SO_4 deutlich niedriger aus.

Optimale Bedingungen zur Durchführung der Hydrolyse von $0,5 \text{ g g}^{-1}$ Nicotinsäurenitril in $1,17 \text{ mol L}^{-1}$ Ammoniak-Lösung zum Nicotinsäureamid liegen bei 250°C , 30 MPa und 10 s Verweilzeit. Bei 72 % Umsatz, werden hierbei 92 % Selektivität bezüglich Nicotinsäureamid und 5 % bezüglich Nicotinsäure erreicht.

Entsprechende Berechnungen bezüglich der Hydrolyse zur Nicotinsäure ergeben optimale Bedingungen in $14,7 \text{ mol L}^{-1}$ Ammoniak-Lösung bei 250°C , 30 MPa und einer Verweilzeit von 5 min. Bei vollständigem Umsatz erreicht die Selektivität bezüglich Nicotinsäureamid 8 % und bezüglich Nicotinsäure 86 %.

Um die Nitrilhydrolyse genauer auszuwerten, musste die Hydrolyse mit höheren Konzentrationen an Nicotinsäurenitril in konzentrierten Ammoniak-Lösungen untersucht werden. Aus dem kinetischen Modell errechnen sich die optimalen Bedingungen zur Durchführung der Hydrolyse von 5 g g^{-1} Nicotinsäurenitril in konzentrierter Ammoniaklösung zum Nicotinsäureamid zu 250°C , 30 MPa und 20 s Verweilzeit. Bei

einem Umsatz von 60 % erreicht die Selektivität von Nicotinsäureamid 82 % und die Selektivität von Nicotinsäure 4 %.

Die maximale Selektivität von 90 % bezüglich Nicotinsäure bei der Hydrolyse von 5 % (g g^{-1}) Nicotinsäurenitril in konzentrierter Ammoniaklösung wird bei 250 °C, 30 MPa und einer Verweilzeit von 25 min erreicht. Bei vollständigem Umsatz werden 3 % Selektivität bezüglich Nicotinsäureamid und 1 % bezüglich Pyridin erreicht.

Schließlich wurde der Ablauf der Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in Wasser und in wässrigen Lösungen kinetisch modelliert. Da die Verweilzeit-Verteilungsfunktion und das Strömungsprofil des hier benutzten Rohrreaktors vom idealen Strömungsrohrmodell (PFR) abweicht, musste für die kinetische Modellierung eine andere Reaktorkonfiguration angenommen werden. Mit Hilfe der Software Presto[®] wurde nach dem Vergleich der Verteilungsfunktion im realen Strömungsrohrreaktor mit anderen Reaktormodellen ein Reaktorsystem gefunden, das aus einem idealen Strömungsrohr (PFR) und einem gradientenfreien Rührkessel (CSTR) im Volumen-Verhältnis 1 zu 2 besteht. Dieses Reaktorsystem, zusammen mit der Reaktionskinetik (pseudo 1. Ordnung), wurde an die erhaltenen Konzentration-Verweilzeit-Verläufe mit Microsoft Excel[®] angepasst. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse passen im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen mit den simulierten Daten überein.

7. Literatur

- Abd-2005 I. M. Abdulagatov, N. G. Polikhronidi, A. Abdurashidova, S. B. Kiselev, J. F. Ely, Thermodynamic Properties of Methanol in the Critical and Supercritical Regions, *Int J. of Thermophysics* 26(5) (2005) 1327-1368.
- Abe-2001 J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder, Supercritical Water Oxidation (SCWO): A Process for the Treatment of Industrial Waste Effluents, *High Pressure Res.* 20 (2001) 537-547.
- Abr-1985 M. H. Abraham, Solvent effects on reaction rates, *Pure Appl. Chem* 57(8) (1985) 1055-1064.
- Aki-2002 N. Akiya, P. E. Savage, Roles of water for chemical reactions in high-temperature water, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2725-2750.
- An-1997 J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, Applications of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions, *J. Org. Chem.* 62(8) (1997) 2505-2511.
- Ali-2003 M. M. Aliev, J. W. Magee, I. M. Abdulagatov, PVTx and isochoric Heat Capacity measurements for aqueous methanol solutions, *Int J. of Thermophysics* 24(6) (2003) 1551-1579.
- Alv-1991 J. Alvarez, R. Fernández-Prini, A semiempirical procedure to describe the thermodynamics of dissolution of non-polar gases in water, *Fluid Phase Equilib* 66(3) (1991) 309-326.
- Alw-1969 Z. Alwani, G. M. Schneider, Phasengleichgewichte, kritische Erscheinungen und PVT-Daten in binären Mischungen von Wasser mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bis 420 °C und 2200 bar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 294-301.
- Ant-1985 M. J. Antal Jr. A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, Heterolysis and homolysis in supercritical water, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 30(3) (1985) 78-87.
- Ant-1987 M. J. Antal, A. Brittain, C. De Almeida, S. Ramayya, J. C. Roy in *Supercritical Fluids*, ACS Symposium Series 329, Washington DC 7 (1987) 77-86.
- Ara-2002 Y. Arai, T. Sako, Y. Yakebashi, *Supercritical fluids: intermolecular interactions, physical properties and new applications*, Springer, Berlin 2002.
- Arm-1991 F. J. Armellini, J. W. Tester, Experimental Methods for Studying Salt Nucleation and Growth from Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluid* 4 (1991) 254-264.
- Arm-1993 F. J. Armellini, J. W. Tester, Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapor from 450–550°C and 100–250 bar, *Fluid Phase Equilib.* 84 (1993) 123-142.
- Arm-1994 F. J. Armellini, J. W. Tester, Precipitation of Sodium Chloride and Sodium Sulfate In Water from Sub- to Supercritical Conditions: 150 to 550 °C, 100 to 300 bar, *J. Supercrit. Fluid* 7 (1994) 147-158.
- Ash-1990 S. J. Ashcroft, D. R. Booker, J. C. R. Turner, Density Measurement by Oscillating Tube. Effects of Viscosity, Temperature, Calibration and Signal Processing, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 86(1) (1990) 145-149.

-
- Atk-1990 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdruck d. 1. Auflage, Wiley-VCH, 1990.
- Bae-2002 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 3. Auflage, Wiley-VCH, 1999.
- Bai-1998 S. Bai and C. R. Yonker, Pressure and temperature effects on the hydrogen-bond structures of liquid and supercritical fluid methanol, *J. Phys. Chem. A* 102(45) (1998) 8641-8647.
- Bal-1996 P. B. Balbuena, K. P. Johnston, P. J. Rossky, Molecular dynamic simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water, 1. Ion Solvation, *J. Phys. Chem.* 100(7) (1996) 2706-2715.
- Bar-1972 J. W. Barnett, J. Yland, Ch. o'Conno, Evidence for Differences in Interpretation of Mechanism of Acid-catalysed Hydrolysis of Aliphatic and Aromatic Amides, *Chem. Comm.* (1972) 720-721.
- Baz-2004 A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, J. W. Magee, E.A. Bazaev, A. E. Ramazanov, A. A. Abdurashidova, *PVTx Measurements for a H₂O + methanol mixture in the subcritical and supercritical regions*, *Int. J. Thermophys.* 25(3) (2004) 805-838.
- Baz-2007 A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, E. A. Bazaev, A. E. Ramazanov, A. A. Abdurashidova, *PVT-Measurements for pure methanol in the near-critical and supercritical regions*, *J. Supercrit. Fluids* 41(2) (2007) 217-226.
- Bel-1999 A. J. Belsky, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions. 12. Acid-Assisted Hydrothermolysis of Aliphatic Nitriles at 150-260 °C and 275 bar, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 3006-3012.
- Ben-1937 A. Benrath, F. Gjeddebo, B. Schiffers, H. Wunderlich, Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. I, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 231 (1937) 285-297.
- Ber-2001 A. Bertucco, G. Vetter, *High pressure technology, fundamentals and applications*, Industrial Chemistry Library, Elsevier, Amsterdam 2001.
- Bes-1976 H. Beschke, H. Friedrich, K. P. Müller, Verfahren zur Herstellung von Nicotinsäureamid, DT 2517054 A1.
- Bic-2005 M. Bicker, *Dehydratisierung von Kohlehydraten in überkritischen Lösungsmitteln*, Dissertation, TU Darmstadt 2005.
- Bis-1986 J. L. Bischoff, R. J. Rosenbauer, K. S. Pitzer, The system NaCl-H₂O: Relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300 ° to 500 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 (1986) 1437-1444.
- Bis-1989 J. L. Bischoff, K. S. Pitzer, Liquid-vapor relations for the system NaCl-H₂O; summary of the P-T-x surface from 300 ° to 500 °C, *Am J Sci.* 289 (1989) 217-248.
- Ble-1996 J. G. Blencoe, S. E. Drummond, J. C. Seitz, B. E. Nesbitt, A Vibrating-Tube Densimeter for Fluids at High Pressures and Temperatures, *Int J. of Thermophysics* 17(1) (1996) 179-190.
- Boe-2004 M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello, Hydrogen bond driven chemical reactions: Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ϵ -caprolactam in supercritical water, *J. Am. Chem. Soc.* 126(20) (2004) 6280-6286.
-

-
- Boo-1950 H. S. Booth, R. M. Bidwell, Solubilities of Salts in Water at High Temperatures, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2567-2575.
- Brö-1999 D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, Th. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, Chemie in überkritischem Wasser, *Angew. Chem.* 111 (1999) 3180-3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2998-3014.
- Bru-1990 E. Brunner, Fluid mixtures at high pressures IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 335 – 353.
- Büh-2002 W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 22(1) (2002) 37-53.
- Bul-2002 D. S. Bulgarevicha, K. Otake, T. Sako, T. Sugeta, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, D. Shintani, A. Negishi, C. Tsurumi, Hydrogen bonding in supercritical methanol studied by infrared spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 116(5) (2002) 1995-3003.
- Cao-1998 W. Cao, R. A. Kattau, G. Kreilis, Continuous processes for the hydrolysis of cyanopyridines under substantially adiabatic conditions, US 5756750, WO 97/29087.
- Cap-2005 C. D. Cappa, J. D. Smith, K. R. Wilson, B. M. Messer, M. K. Gilles, R. C. Cohen, R. J. Saykally, Effects of Alkali Metal Halide Salts on the Hydrogen Bond Network of Liquid Water, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7046-7052.
- Che-1994 X. Chen, R. M. Izatt, and J. L. Oscarson, Thermodynamic Data for Ligand Interaction with Protons and Metal Ions in Aqueous Solutions at High Temperatures, *Chem. Rev.* 94(2) (1994) 467.
- Chr-1982 J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.* 86(15) (1982) 3016-3021.
- Cla-2001 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Organic Chemistry, 2001, Oxford University Press.
- Cli-1996 T. Clifford, K. Bartle, Chemical reactions in supercritical fluids, *Chemistry & Industry* 12 (1996) 449-452.
- Con-1966 J. F. Connolly, Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Solution Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 13-16.
- Cor-2008 A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *J. Catal.* 257(1) (2008) 163-171.
- Dai-2004 Z. Dai, B. Hatano, H. Tagaya, Catalytic dehydration of propylene glycol with salts in near-critical water, *Appl. Catal. A* 258(2) (2004) 189-193.
- Deb-1988 P. G. Debenedetti, S. K. Kumar, The Molecular Basis of Temperature Effects in Supercritical Extraction, *AIChE J.* 34 (1988) 645-657.
- Deh-1944 F. B. Dehn, Improvements in Processes for Preparing Nicotinic acid amide, US 563184.
-

-
- Dia-1974 S. E. Diamond, B. Grant, G. M. Tom, H. Taube, The mild selective conversion of Nitriles to Amides, *Tetrahedron Letters* 15(46) (1974) 4025 – 4028.
- DiPi-1999 M. M. DiPippo, K. Sako, J. W. Tester, Ternary phase equilibria for the sodium chloride–sodium sulfate–water system at 200 and 250 bar up to 400 °C, *Fluid Phase Equilib* 157 (1999) 229–255.
- Dud-1966 K. H. Dudziak, E. U. Frank, Messungen der Viskosität des Wassers bis 560 °C und 3500 bar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 1120-1128.
- Due-1942 B. F. Duesel, Y. H. Friedman, Nicotinic acid amide and processes for preparing same, US 2471518.
- Fil-2003 A. Filippini, S. De Panfilis, C. Oliva, M. A. Ricci, P. D'Angelo, D. T. Bowron, Ion Hydration under Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 91(16) (2003) 165505/1-165505/4.
- Fit-1995 E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie – Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995.
- Ful-2003 J. L. Fulton, S. M. Heald, Y. S. Badyal, J. M. Simonson, Understanding the Effects of Concentration on the Solvation Structure of Ca^{2+} in Aqueous Solution: The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4688-4696.
- Gal-1948 A. Galat, Nicotinamide from Nicotinonitrile by Catalytic Hydration, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3945-3945.
- Gal-1981 J. F. Galobardes, D. R. Van Hare, L. B. Rogers, Solubility of sodium chloride in dry steam, *J. Chem. Eng. Data* 26 (4) (1981) 363-366.
- Goo-1987 R. D. Goodwin, Methanol Thermodynamic Properties from 176 to 673 K at Pressures to 700 Bar, *J. Phys. Chem. Ref Data* 16(4) (1987) 799-892.
- Gor-1998 Y. E. Gorbaty, R. E. Gupta, The Structural Features of Liquid and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3026-3035.
- Gru-1997 M. S. Gruszkiewicz, R. H. Wood, Conductance of Dilute LiCl, NaCl, NaBr, and CsBr Solutions in Supercritical Water Using a Flow Conductance Cell, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6549–6559.
- Gun-2001 N. R. Gunawardena, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 15. The pH and Counterion Effects on the Decarboxylation Kinetics of the Malonate System, *J. Phys. Chem. A* 105(10) (2001) 1876-1881.
- Gus-1981 É. M. Guseinov, A. A. Sokolovskii, N. M. Kondrat'eva, V. V. Zarutskii, G. V. Oslyakov, Thermal decomposition of ammonium nicotinate, *Pharma. Chem. J.* 15(10) (1981) 749-752.
- Haa-1984 C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/ NRC Steam Tables, Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*, Hemisphere Publishing Washington D.C., 1984.
- Haa-1988 L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampfatafeln* (Hrsg.: U. Grigull), Springer Verlag, Berlin 1988, 150-261.
-

-
- Hen-2004 W. Henk, Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser, Dissertation, TU Darmstadt 2004.
- Him-1960 D. M. Himmelblau, Solubilities of Inert Gases in Water, J. Chem. Eng. Data, 5, (1960) 10-15.
- Hir-1994 T. Hirth, E. U. Franck, Hydrolysis and Oxidation of Halohydrocarbons in Supercritical Water At High-Pressures, Chem. Ing. Tech. 66 (1994) 1355 - 1358.
- Ho-2000 P. C. Ho, H. Bianchi, D. A. Palmer, R. H. Wood, Conductivity of Dilute Aqueous Electrolyte Solutions at High Temperatures and Pressures Using a Flow Cell, J. Solution Chem. 29 (2000) 217-235.
- Hod-2004a M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, J. W. Tester, Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation - Part A: fundamentals and research, J. Supercrit. Fluids 29 (2004) 265-288.
- Hod-2004b M. Hodes, P. Griffith, K. A. Smith, Salt Solubility and Deposition in High Salt Solubility and Deposition in High, AIChE J. 50(9) (2004) 2038-49.
- Hun-2004 S. E. Hunter, P. E. Savage, Recent advances in acid- and base- catalyzed organic synthesis in high-temperature water, Chem. Eng. Sci. 59(22-23) (2004) 4903-4909.
- Hun-2007 C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, Green Chem. 9(9) (2007) 927-934.
- Hyn-1997 V. Hynek, L. Hnedkovsky, I. Cibulka, A new design of a vibrating-tube densimeter and partial molar volumes of phenol(aq) at temperatures from 298K to 573K, J. Chem. Thermodyn. 29 (1997) 1237-1252.
- Ihm-1999 E. C. Ihmels, C. Fiege, J. Rarey, J. Gmehling, Computergestützte Messung von Flüssigkeitsdichten in einem weiten Temperatur- und Druckbereich, Chem. Ing. Tech. 71(6) (1999) 605-609.
- Ihm-2000 E. C. Ihmels, C. Aufderhaar, J. Rarey, J. Gmehling, Computer-Controlled Vibrating Tube Densimeter for Liquid Density Measurement in a Wide Temperature and Pressure Range, Chem. Eng. Technol 23(5) (2000) 409-412.
- Iku-2000 Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements, J. Am. Chem. Soc. 122(9) (2000) 1908-1918.
- Ihm-2001 E. C. Ihmels, J. Gmehling, Densities of Toluene, Carbon Dioxide, Carbonyl Sulfide, and Hydrogen Sulfide over a Wide Temperature and Pressure Range in the Sub- and Supercritical State, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4470-4477.
- Ihm-2002 E. Ch. Ihmels, Experimentelle Bestimmung, Korrelation und Vorhersage von Dichten und Dampfdrücken, Dissertation, Uni Oldenburg, 2002.
- Iku-2003 Y. Ikushima, O. Sato, M. Sato, K. Hatakeda, M. Arai, Innovations in chemical reaction processes using supercritical water: an environmental application to the production of ϵ -caprolactam, Chem. Eng. Science 58 (2003) 935-941.
-

-
- Iyr-1997 S. D. Iyer, M. T. Klein, Effect of pressure on the rate of butyronitrile hydrolysis in high-temperature water, *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997) 191-200.
- Izz-1997 B. Izzo, C.L. Harrell und M.T. Klein, Nitrile Reaction in High-Temperature Water: Kinetics and Mechanism, *AIChE J.* 43(8) (1997) 2048-2058.
- Izz-1999 B. Izzo, M. T. Klein, Hydrothermal Reaction of Saturated and Unsaturated Nitriles: Reactivity and Reaction Pathway Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1183-1191.
- Jia-2004 X. Jiang, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, Platinum-Catalyzed Selective Hydration of Hindered Nitriles and Nitriles with Acid- or Base-Sensitive Groups, *J. Org. Chem.* 69(7) (2004) 2327-2331.
- Joh-1987 K. P. Johnston, C. Haynes, Extreme Solvent Effects on Reaction-Rate Constants at Supercritical Fluid Conditions, *AIChE J.* 33(12) (1987) 2017-2026.
- Kab-1982 G. Kabisch, K. Pollmer, Hydrogen bonding in methanol—organic solvent and methanol—water mixtures as studied by the vco and voh, *J. Mol. Struct.* 81(1) (1982) 35-50.
- Kal-1999 A. Kalaga, M. Trebble, Density Changes in Supercritical Solvent + Hydrocarbon Solute Binary Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 44(5) (1999) 1063-1066.
- Kam-1944 J. von de Kamp, M Tishler, Process of preparing nicotinamide, US 2435809.
- Kar-2001 A. R. Katritzky, D. A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, M. Balasubramanian, Reactions in High-Temperature Aqueous Media, *Chem. Rev.* 101 (2001) 837-892.
- Kat-1990a A. R. Katritzky, A. R. Lapucha, R. Murugan, F. J. Luxem, M. Siskin, G. Brons, Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 1. Introduction and reaction of 3-pyridylmethanol, pyridine-3-carboxaldehyde, and pyridine-3-carboxylic acid, *Energy & Fuels* 4(5) (1990) 493-498.
- Kat-1990b A. R. Katritzky, A. R. Lapucha, M. Siskin, Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 3. 2-Substituted pyridines, *Energy & Fuels* 4(5) (1990) 506-510.
- Kat-1990c A. R. Katritzky, A. R. Lapucha, M. Siskin, Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 4. 4-Substituted pyridines, *Energy & Fuels* 4(5) (1990) 510-514.
- Kat-1990d A. R. Katritzky, A. R. Lapucha, M. Siskin, Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 12. Benzonitriles and pyridinecarbonitriles, benzamides and pyridinecarboxamides, and benzylamines and pyridylamines, *Energy & Fuels* 4(5) (1990) 555-561.
- Kat-2002 A. R. Katritzky, D. A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, M. Balasubramanian, Reactions in High-Temperature Aqueous Media, *Chem. Rev.* 101 (2002) 837-892.
- Kha-2004 M. S. Khan, S. N. Rogak, Solubility of Na₂SO₄, Na₂CO₃ and their mixture in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 30 (2004) 359-373.
- Kle-1990 M.T. Klein, L.A. Torry, B.C. Wu und S.H. Townsend, Hydrolysis in Supercritical Water: Solvent Effects as a Probe of the Reaction Mechanism, *J. Supercrit. Fluids* 3 (1990) 222-227.
-

-
- Kle-1997a M.T. Klein, C.L. Harrell, B. Izzo und T. Adschiri, Hydrolysis of Nitriles at Suband supercritical Conditions: Mechanistic Elucidation, in: Proc.4th Int. Symp. on Supercrit. Fluids Sendai, Japan (1997) 535-538.
- Kle-1997b M.T. Klein, B. Izzo, C.L. Harrell und T. Adschiri, Nitrile Hydrolysis Kinetics: Pressure Effects Near the Critical Point of Water, in: Proc.4th Int. Symp. On Supercrit. Fluids Sendai, Japan (1997) 543-546.
- Klo-1985 M. Klose, Yi. Naberukhin, Vibrationally and Diffusionally Spectroscopical Investigations of the Structure of Water, Zeitschrift für Physikalische Chemie-Leipzig 266(6) (1985) 1084-1088.
- Kra-1969 O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, Dichtemessungen an Flüssigkeiten und Gasen auf 10⁻⁶ g/cm³ bei 0,6 cm³ Präparatvolumen, Z. Angew. Phys. 27(4) (1969) 273-277.
- Krä-1996 A. Krämer, Phasengleichgewichte und Dichtemessungen wässriger Systeme bei hoher Temperatur und hohem Druck, Diplomarbeit, TU Darmstadt 1996.
- Krä-1998 P. Krämmer, Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser, Dissertation, TU Darmstadt 1998.
- Krä-1999 A. Krämer, S. Mittelstadt, H. Vogel, Hydrolyse von Nitrilen in überkritischem Wasser, Chemie Ingenieur Technik 71 (1999) 261-267, Chem. Eng. Technol. 21(6) (1998) 494-500.
- Krä-2000 P. Krämmer, H. Vogel, Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water J. Supercrit. Fluids 16(3) (2000) 189-206.
- Kre-1943 Ch. F. Krewson, J. F. Couch, The Hydrolysis of Nicotinonitrile by Ammonia, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2256-2257.
- Kri-1939 V. K. Krieble, C. I. Noll, The Hydrolysis of Nitriles with Acids, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 560-563.
- Kri-1998a P. Kritzer, Die Korrosion der Nickelbasis Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen, Einfluss der Parameter Temperatur, Druck, pH-Wert Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat auf das Korrosionsverhalten, Dissertation, Universität Heidelberg 1998.
- Kri-1998b P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of alloy 625 in high temperature high-pressure sulfate solutions, Corrosion (Houston, TX, U. S.) 54(9) (1998) 689-699.
- Kri-1999 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes, J. Supercrit. Fluids 15(3) (1999) 205-227.
- Kri-2000 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Review of the Corrosion of Nickel-Based Alloys and Stainless steels in strongly oxidizing pressurized high temperature solutions at subcritical and supercritical temperatures, Corrosion (Houston, TX, U. S.) 56(11) (2000) 1093-1104.
- Kri-2001 P. Kritzer, E. Dinjus, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts, Chem. Eng. J. 83 (2001) 207-214.
-

-
- Kri-2004 P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *J. Supercrit. Fluids* 29(1) (2004) 1-29.
- Kro-1949 W. Krohs, Verfahren zur Herstellung von Nicotinsäureamid, DE 828247.
- Kru-2005 A. Kruse, E. Dinjus, Influence of salts during hydrothermal biomass gasification: the role of the catalysed Water-Gas Shift Reaction, *Z. Phys. Chem.* 219(3) (2005) 341-366.
- Kru-2007 A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions, *J. Supercrit. Fluids* 41(3) (2007) 361-379.
- Kru-2008 A. Kruse, H. Vogel, Heterogene Katalyse in überkritischen Medien: 2. Nah- und überkritisches Wasser, *Chem. Ing. Tech.* 80(5) (2008) 567-572.
- Kur-1995 K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, K. Kojima, Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water, *J. Chem. Eng. Data* 40(3) (1995) 679-684.
- Kut-2005 S. M. L. Kutschera, Dehydratisierung von Milchsäure in nah- und überkritischen Fluiden, Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2005.
- Laa-1997 A. Laaksonen, P. G. Kusalik, I. M. Svishchev, Three-Dimensional Structure in Water-Methanol Mixtures, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 5910-5918.
- Lam-1981 W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas, Self-Diffusion in compressed Supercritical Water, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6875-6880.
- Laz-1995 R. Laznickova, Biegeschwinger für Gasdichtemessungen, Dissertation Graz, 1995.
- Ash-1998 R. Laznickova, H. Huemer, Investigations on the limits of uncertainty of gas density measurements with vibrating tube densimeters, *Meas. Sci. Technol.* 9 (1998) 719-733.
- Leh-2008 V. Lehr, Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in alternativen Lösemitteln unter Druck und hohen Temperaturen, Dissertation, TU Darmstadt 2005.
- Leo-1970 H. Leopold, Die digitale Messung der Dichte von Flüssigkeiten, *Elektrotechnik* 9 (1970) 297-302.
- Let-2007 T. M. Letcher, *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, Elsevier 2007.
- Log-1997 S. R. Logan, *Grundlagen der chemischen Kinetik*, VCH Wiley, 1997.
- Los-2000 R. Loschek, Messung von Phasengleichgewichten und Dichten wäßriger Systeme im überkritischen Zustandsbereich, Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2000.
- Mac-1983 J. R. S. Machado, W. B. Streett, Equation of state and thermodynamic properties of liquid methanol from 298 to 489 K and pressures to 1040 bars, *J. Chem. Eng. Data* 28(2) (1983) 218-223.
- Mar-1974 W. L. Marshall, E. V. Jones, Liquid-vapor critical temperatures of several aqueous-organic and organic-organic solution systems, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 2319 – 2323.
-

-
- Mar-1981 W. L. Marshall, E. U. Franck, Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10000 bar, New international formulation and its background, J. Phys. Chem. Ref Data 10(2) (1981) 295-304.
- Mat-1992 A. E. Mather, E. U. Franck, Phase-Equilibria In The System Carbon-Dioxide Water At Elevated Pressures, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6-8.
- Mat-1997 N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara, NMR Study of water structure in super and subcritical conditions, Phys. Rev. Lett. 78(22) (1997) 2573.
- McEl-1941 S. M. McElvain, M. A. Goese, The preparation of nicotinic acid from pyridine, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 2283-2284.
- McHu-1993 M. A. McHugh, V. J. Krukonis, „Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice“, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann: Stoneham, MA (1993).
- Met-1995 O. Meth-Cohn, M.-X. Wang, A powerful new nitrile hydratase for organic synthesis — aromatic and heteroaromatic nitrile hydrolyses — a rationalisation, Tetrahedron Letters 36(52) (1995) 9561-9564.
- Mik-2002 D. Miksa, J. Li, T.B. Brill, Spectroscopy of hydrothermal reactions 22. The effects of cations on the decarboxylation kinetics of trifluoroacetate, cyanoacetate, propionate, and malonate ions, J. Phys. Chem. A 106(46) (2002) 11107-11114.
- Mit-1998 S. Mittelstädt, Anwendung der Chemie unter überkritischen Bedingungen auf technisch interessante Synthesen - Nitrilhydrolyse und Cyclohexanoxidation in überkritischem Wasser, Dissertation, TU Darmstadt, 1998.
- Miz-1995 T. Mizan, P.E. Savage, A Molecular Dynamics Investigation of Hydrogen Bonding in Supercritical Water, in Innovations in Supercritical Fluids: Science and Technologie (Hutchenson und Foster Hrg.), Bd. 608, ACS Symp. Ser., Washington DC, 1995, 47-64.
- Miz-1996 T. Mizan, P.E. Savage, R.M. Ziff, Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Supercritical Water, J. Phys. Chem., 100, 1996, 403-408.
- Mos-1998 P. Moszczynski, R. Pyc, Biochemia witamin, Cz. 1, Witaminy grupy B i koenzymy, PWN, 1998.
- Mon-2007 P. M. D’J. Montilva, Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser, Untersuchung des Einflusses von Prozessvariablen und Edukteigenschaften, Dissertation, Uni Karlsruhe 2007.
- Mül-1998 E. Müller-Erlwein, Chemische Reaktionstechnik, Teubner, Leipzig 1998.
- Nag-2004 Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara, Hot water induces an acid-catalyzed reaction in its undissociated form, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77(4) (2004) 691-697.
- Nei-1996 M. Neichel, E. U. Franck, Critical curves and phase equilibria of water-n-alkane binary systems to high pressures and temperatures, J. Supercrit. Fluids 9 (1996) 69-74.
- Nim-2006 M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, D. K. Johnson, Mechanisms of glycerol dehydration, J. Phys. Chem. A. 110(18) (2006) 6145-6156.
-

-
- Nis-2005 NIST (National Institute of Standards and Technologie) Chemistry WebBook, *NIST* Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release;
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- Nor-72 V.R. Norton (Sun Ventures, Inc.), Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren 72, 2305265.
- Nor-73 V.R. Norton (Sun Ventures, Inc.), Verfahren zur Herstellung von aromatische Carbonsäuren 73, 2358497.
- Now-2000 J.P. Noworyta, S. Koneshan, J.C. Rasaiah, Dynamics of Aqueous Solutions of Ions and Neutral Solutes at Infinite Dilution at a Supercritical Temperature of 683 K, *J. Am. Chem. Soc.* 122(45) (2000) 11194-11202.
- Noy-1999 R. Noyori, Supercritical Fluids: Introduction, *Chem. Rev.* 99 (1999) 353–354.
- Ott-2005 L. Ott, Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von Nah- und überkritischem Wasser – Homogenkatalysierte Dehydratisierung von Polyolen zu Aldehyden, Dissertation, TU Darmstadt 2005.
- Ott-2006a L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production, *Green Chem.* 8(2) (2006) 214-220.
- Ott-2006b L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel, Influence of salts on the dehydration of several biomass derived polyols in sub and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 38(1) (2006) 80-93.
- Per-1991 M. Perrut, Supercritical fluids applications, in: D. Berens (Ed.), *Strategies 2000*, DECHEMA Proceedings of the 4th World Congress on Chemical Engineering, DECHEMA, Karlsruhe, (1991) 972-990.
- Pic-1973 P. Picker, E. Tremblay¹, C. Jolicoeur, A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids, *J. Solution Chem.* 3(5) (1974) 377-384.
- Pil-1975 V. Pilz, Phasengleichgewichte bei hohen Drücken, *Verfahrenstechnik* 9(6) (1975) 280-284.
- Pin-2002 L. D. Pinto, L. M. Freitas dos Santos, R. C. D. Santos, B. Al-Duri, The destruction of toxic organics in wastewaters using supercritical water oxidation, *Chem. Eng. Trans.* 2 (2002) 669-674.
- Pra-1952 H. A. Pray, C. E. Schweickert, B. H. Minnich, Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures, *Ind. Eng. Chem.* 44(5) (1952) 1146-1151.
- Ram-1987 S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water, *Fuel* 66(10) (1987) 1364-1371.
- Ras-2000 J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, S. Koneshan, Structure of Aqueous Solutions of Ions and Neutral Solutes at Infinite Dilution at a Supercritical Temperature of 683 K, *J. Am. Chem. Soc.* 122(45) (2000) 11182-11193.
- Rea-1982 A. J. Read, Ionization constants of aqueous ammonia from 25 to 250°C and to 2000 bar, *J. Solution Chem.* 11(9) (1982) 649-664.
-

-
- Rei-1998 C. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, Wiley VCH, Weinheim 1998.
- Rei-2003 C. O'Reilly, P.D. Turner, The nitrilase family of CN hydrolysing enzymes – a comparative study, *Journal of Applied Microbiology* 95 (2003) 1161–1174.
- Ric-1995 G. Ricart, A. Dubois, D. Couturier, M. Martin, L. Maciejewski, Synthesis of nicotinamide and nicotinic acid by ammoniacal hydrolysis of nicotinonitrile: byproducts identification, *Analisis* 13(7) (1985) 333-339.
- Ric-1981 D. T. Rickard, F. E. Wickman, Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and High Pressures, Pergamon, Oxford, 1981.
- Ric-1985 G. Ricart, A. Dubois, D. Couturier, M. Martin, L. Maciejewski, Synthesis of nicotinamide and nicotinic acid by ammoniacal hydrolysis of nicotinonitrile: byproducts identification, *Analisis*, 13(7) (1985) 333-339.
- Ric-2002 T. Richter, Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen sowie zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser, Dissertation, TU Darmstadt 2004.
- Rog-1999 S. N. Rogak, P. Teshima, Solubility of Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and their mixture in supercritical water, *AIChE J.* 45(2) (1999) 240-247.
- Ros-1980 C. B. Rosas, G. B. Smith, Optimazation of consecutive, bimolecular reaction systems a commercial synthesis of nicotinamide, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1980) 330-337.
- Row-1982 R. S. Rowlinson, F. L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths, London, 1982.
- Sav-1995 P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, Ch. J. Martino, E. E. Brock, Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals, *AIChE J.* 41(7) (1995) 1723-1778.
- Sav-1999 Savage, P. E., Organic Chemical Reactions in Supercritical Water, *Chem. Rev.* 99 (1999) 603-621.
- Sch-1935 W. C. Schroeder, Alton Gabriel, Everett P. Partridge, Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures of 150 to 350. I. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (9) (1935) 1539-1546.
- Sch-1936 W. C. Schroeder, A. A. Berk, A. Gabriel, Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures from 150 to 350. II. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Carbonate, *J. Am. Chem. Soc.* 58(5) (1936) 843-849.
- Sch-1937a W. C. Schroeder, A. A. Berk, Alton Gabriel, Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures from 150 to 350.1 III. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Phosphate, *J. Am. Chem. Soc.* 59(10) (1937) 1783-1790.
- Sch-1937b W. C. Schroeder, A. A. Berk, Everett P. Partridge, Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures from 150 to 350.1 IV. Comparison of Evaporation and Equilibrium Solubility Values, *J. Am. Chem. Soc.* 59(10) (1937) 1790-1795.
- Sch-1994 G. M. Schneider, Applications of fluid mixtures and supercritical solvents: A survey in supercritical fluids, Kluwer Academic Publishers (1994) 739-759.
-

-
- Sch-1988 W. Schilling, E. U. Franck, Combustion and Diffusion Flames at High Pressures to 2000 bar, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92 (1988) 631-636.
- Sch-1991 G.M. Schneider, High Pressure Investigations on Fluid System-A Challenge to Experiment, Theory and Application, Pure & Appl. Chem. 63 (1991) 1313-1326.
- Sch-1992 G. M. Schneider, Analysis with Supercritical Fluids (B. Wendclawiak, Hrsg.), Bd. Kap. 2, Springer Verlag, Berlin 1992, 9-30.
- Sew-1981 T. M. Seward, E. U. Franck, The System Hydrogen - Water up to 440 °C and 2500 bar Pressure, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 2-7.
- Sha-1991 R.W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, Supercritical Water-a medium for chemistry, Chem. Eng. News 69 (1991) 26 - 39.
- Sha-2001 A. C. Sharygin, I. Mokbel, C. Xiao, R.H. Wood, Tests of Equations for the Electrical Conductance of Electrolyte Mixtures: Measurements of Association of NaCl (Aq) and Na₂SO₄ (Aq) at High Temperatures, J. Phys. Chem B 105 (2001) 229-237.
- Sha-1998 P. N. Sharma, M. H. Vandrevale, Process for the preparation of nicotinic acids, US 5739342.
- Sha-2002 A. N. Shahverdiyev, J. T. Safarov, P-p-T and Ps-ps-Ts properties of methanol+water and n-propanol+water solutions in wide range of state parameters, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 979 - 986.
- Shv-1997 D. Shvedov and P.R. Tremaine, The Solubility of Sodium Sulfate and the ... 283 K to 600 K and Pressures up to 20 MPa, J. Solution Chem., 26 (1997) 277-294.
- Shv-2000 D. Shvedov, P. R. Tremaine, The Solubility of Sodium Sulfate and the Reduction of Aqueous Sulfate by Magnetite under Near-Critical Conditions, J. of Solution Chem. 29(10) (2000) 889 – 904.
- Sis-1990 M. Siskin, G. Brons, A. R. Katritzky, M. Balasubramanian, Aqueous Organic Chemistry. 1. Aquathermolysis: Comparison with Thermolysis in the Reactivity of Aliphatic Compounds, Energy & Fuels 4 (1990) 475-482.
- Sou-1962 S. Sourirajan and G. C. Kennedy, The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures, Am J Sci. 260 (1962) 115-141.
- Str-1983 W. B. Streett, Phase equilibria in fluid and solid mixtures at high pressure, in: Chemical Engineering at supercritical fluid conditions (M. E. Paulaitis, Hrsg.), Ann Arbor Science 1983, 3-30.
- Sre-1995 N. G. Sretenskaya, R. J. Sadus, E. U. Franck, High-Pressure Phase-Equilibria and Critical Curve of the Water plus Helium System To 200 MPa and 723 K, J. Phys. Chem. 99 (1995) 4274-4277.
- Str-1986 G. C. Straty, A. M. F. Palavra, T. J. Bruno, PVT properties of methanol at temperatures to 300°C, Int J. Thermophysics 7(5) (1986) 1077-1089.
- Sue-2003 K. Sue, T. Usami, K. Arai, Determination of acetic acid dissociation constants to 400°C and 32 MPa by potentiometric pH measurements, J. Chem. Eng. Data 48(4) (2003) 1081-1084.
- Sue-2004 K. Sue, K. Arai, Specific behavior of acid-base and neutralization reactions in supercritical water, J. Supercrit. Fluids 28(1) (2004) 57-68.
-

-
- Sun-1995 T. Sun, D. Ly, A. S. Teja, Densities of acetic acid + water mixtures at high temperatures and concentrations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(4) (1995) 1327-1331.
- Tes-1998 J. W. Tester, A. Marrone, M. M. DiPippo, K. Sako, M. T. Reagan, T. Arias, W. A. Peters, Chemical reaction and phase equilibria of model halocarbons and salts in sub and supercritical water (200-300 bar, 100-600 °C), *J. Supercrit. Fluids* 13(1-3) (1998) 225.
- Töd-1982 K. Tödheide, Hydrothermal Solutions, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 1005 – 1016.
- Tsi-1965 D. S. Tsiklis, L. R. Linhits, N. P. Goryunova, Phase Equilibria in the Ammonia-Water System, *Zh. Fiz. Khim.* 1965, 39, 2978 – 2981.
- Uem-1980 M. Uematsu, E. U. Franck, Static dielectric constant of water and steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1980) Volume Data 4 (1981) 1291-1306.
- ULL 2007 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley Interscience, Online Release, 2007.
- Val-1997 V. M. Valyashko, Phase behavior in binary and ternary water-salt systems at high temperatures and pressures, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 2271 – 2280.
- Val-2003 V. Valyashko, M. Urusova, Solubility Behavior in Ternary Water-Salt Systems under Sub- and Supercritical Conditions, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 134(5) (2003) 679 – 692
- VanK-1970 P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Discuss. Faraday Soc.*, 49 (1970) 87-97.
- VanK-1980 P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*, 298 (1980) 495-540.
- VDI-1997 VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997.
- Vog-2000 G. H. Vogel, *Verfahrensentwicklung*, Wiley-VCH-Verlag Weinheim 2002.
- Wei-2005 H. Weingärtner, E. U. Franck, Überkritisches Wasser als Lösungsmittel, *Angew. Chem.* 117(18) (2005) 2730-2752.
- Wei-1996 H. Weingärtner, Water as a Solvent, *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, 5. Aufl., A 28, Weinheim, VCH-Verlag 1996.
- Wu-1991 B. C. Wu, M. T. Klein, S. I. Sandler, Solvent Effects on Reactions in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30(5) (1991) 822-828.
- Xia-1997 C. Xiao, H. Bianchi, P. R. Tremaine, Excess molar volumes and densities of (methanol+water) at temperatures between 323 K and 573 K and pressures of 7.0 MPa and 13.5 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 29 (1997) 261-286.
- Yok-2003 H. Yokoyama, M. Uematsu, Thermodynamic properties of $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ at $x=(1.0000, 0.8005, 0.4002, \text{ and } 0.2034)$ in the temperature range from 320 K to 420 K at pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 813-823.
-

-
- Yam-2000 T. Yamaguchia, C. J. Benmore, A. K. Soper, The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis, *J. Chem. Phys.* 112(20) (2000) 8976-8977.
- Zhe-1996 X.-Y. Zheng, Y. Arai, T. Furuya, Application of supercritical Fluids in material processing and chemical reaction - a review, *Trends Chem. Eng.* 3 (1996) 205-217.
- Zim-1995 G. H. Zimmerman, M. S. Gruszkiewicz, R. H. Wood, New Apparatus for Conductance Measurements at High Temperatures: Conductance of Aqueous Solutions of LiCl, NaCl, NaBr, and CsBr at 28 MPa and Water Densities from 700 to 260 kg m⁻³, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11612-11625.
- Zun-2002 A. Zuniga-Moreno, L. A. Galicia-Luna, Compressed Liquid Densities of Carbon Dioxide + Ethanol Mixtures at Four Compositions via a Vibrating Tube Densimeter up to 363 K and 25 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 149-154.

8. Anhang

8.1 Abkürzungen und Formelzeichen

8.1.1 Lateinische Symbole

| | | |
|--------------|---------------------------------|--|
| a, b | - | Parameter in Zustandsgleichung |
| A | % bzw. s^{-1} | Ausbeute bzw. Stoßfaktor, präexponentieller Faktor |
| A | $kg\ m^{-3}\ s^{-2}$ | Parameter in Kalibrierungsgleichung beim Biegeschwinger |
| B | $kg\ m^{-3}$ | Parameter in Kalibrierungsgleichung beim Biegeschwinger |
| c | $(m)mol\ L^{-1}$ | Stoffmengenkonzentration |
| D | | Federkonstante |
| D | $m^2\ s^{-1}$ | Diffusionskoeffizient, bzw. Dispersionskoeffizient |
| d_f | μm | Filmdicke der stationären Phase der GC-Säule |
| $d_{i,a}$ | cm bzw. Zoll | Durchmesser (innen, außen) |
| E | min^{-1} | Verweilzeitverteilung |
| E_A | $kJ\ mol^{-1}$ | Aktivierungsenergie |
| F | - | Summenverteilungsfunktion |
| I | - | Ionenstärke |
| k_j | $(mol\ L^{-1})^{(1-n)}\ s^{-1}$ | Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j |
| K | $mol^2\ m^{-2}$ | Dissoziationskonstante bzw. Gleichgewichtskonstante |
| L | m | Länge des Rohrbündels |
| m_0 | kg | Leermasse des Biegeschwingers |
| M^0 | $g\ g^{-1}$ | Anfangskonzentration von Markierungssubstanz |
| M_i | $kg\ mol^{-1}$ | molare Masse |
| $\dot{M}(t)$ | $g\ g^{-1}$ | Konzentration von Markierungssubstanz am Reaktorausgang zur Zeit t |
| M_∞ | kg | Gegenmasse (unendlich groß) beim Biegeschwinger |
| P | MPa | Druck |
| p_K | MPa | kritischer Druck |
| pK_w | - | negativer dekadischer Logarithmus des Ionenprodukts von Wasser |
| r | $mol\ s^{-1}$ | Reaktionsgeschwindigkeit |
| R | $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ | universelle Gaskonstante |
| Re | - | Reynolds-Zahl der Rohrrinnenströmung |
| S | % | Selektivität |
| t | s | Zeit |
| T | $^{\circ}C$ oder K | Temperatur |

| | | |
|------------|----------------|--|
| T_K | °C | kritische Temperatur |
| u | $m\ s^{-1}$ | (mittlere) Strömungsgeschwindigkeit des Fluids |
| U | % | Umsatz |
| V | m^3 | Volumen |
| \bar{V} | $L\ mol^{-1}$ | Molvolumen |
| \dot{V} | $cm^3\ s^{-1}$ | Volumenstrom |
| V_R | cm^3 | Reaktorvolumen |
| V_{soez} | $m^3\ kg^{-1}$ | spezifische Volumen |
| w_i | $g\ g^{-1}$ | Massenanteil der Substanz i in der flüssigen Phase |
| $w(t)$ | $g\ g^{-1}$ | Verteilungsfunktion |
| x | m | Raumkoordinate |
| x_i | - | Molanteil der Komponente i in einer flüssigen Mischung |
| y | % | Stoffmengenanteil der Substanz i |

8.1.2 Griechische Symbole

| | | |
|--------------|---------------|---|
| ϵ_r | - | relative Dielektrizitätskonstante |
| Δ | - | Differenz |
| η | Pa s | dynamische Viskosität |
| ν | s^{-1} | Eigenfrequenz der harmonischen Schwingung |
| π | - | Konstante (=3,14159) |
| ρ | $kg\ m^{-3}$ | spezifische Dichte |
| ρ_c | $kg\ m^{-3}$ | kritische Dichte |
| ρ_m | $mol\ L^{-1}$ | molare Dichte |
| τ | μs | Periodendauer der harmonischen Schwingung |
| τ | s | Verweilzeit |
| τ_0 | μs | Periodendauer des evakuierten Biegeschwingers |

8.1.3 Abkürzungen und Formelzeichen

| | |
|---------|--|
| AcOH | Essigsäure |
| CSTR | kontinuierlicher Rührkessel (<i>continuously stirred tank reactor</i>) |
| DGL | Differentialgleichung |
| DMA-HDT | Dichtemessanlage für hohe Drücke und Temperaturen |
| EOS | optische Emissionsspektroskopie, engl. emission Optical Spectroscopy |
| Exp. | Messwerte (Experimentelle Daten) |
| FID | Flammenionisationsdetektor |

| | |
|--------|---|
| GC | Gaschromatographie |
| Gly | Glycerin |
| HP | Hauptprodukt |
| HPLC | Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>) |
| ID | Innendurchmesser |
| ICP | engl. Inductively Coupled Plasma |
| K, C | kritisch (<i>critical</i>) |
| KP | kritischer Punkt |
| LM | Lösemittel |
| M | Metall |
| MeOH | Methanol |
| MEK | Methylethylketon |
| Modell | berechnete Daten (Modelldaten) |
| MS | Massenspektrometrie |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| PFR | idealer Strömungsrohrreaktor (<i>plug-flow reactor</i>) |
| ppm | parts per million (10^{-6}) |
| sek. | sekundär |
| SCF | überkritisches Fluid (<i>supercritical fluid</i>) |
| SFC | engl. Supercritical fluid chromatography |
| SFR | engl. Supercritical Fluid Reaktion |
| SCW | überkritisches Wasser (<i>supercritical water</i>) |
| SCWO | engl. Supercritical Water Oxidation |
| STP | Standardbedingungen (<i>standard temperature and pressure</i>), 25 °C und 0,1 MPa |
| UV-VIS | ultraviolett-sichtbar (<i>visibel</i>) |
| VWZ | Verweilzeit |

8.2 Chemikalien

Liste der verwendeten Chemikalien

| Bezeichnung | CAS-Nummer | Reinheit / Gehalt | Hersteller |
|---|------------|-------------------|------------|
| Aceton | 67-64-1 | 99,8 % | Acros |
| Ammoniumhydroxid-Lösung | 1336-21-6 | ≥ 25 % | Fluka |
| Essigsäure | 64-19-7 | ≥ 96 % | Acros |
| Ethanol | 64-17-5 | 96 % | Acros |
| Glycerin | 56-81-5 | 99,5 % | Acros |
| Magnesiumsulfat-Heptahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 10034-99-8 | 99,5 % | Acros |
| Methanol | 67-56-1 | 99,9 % | Aldrich |
| Natriumsulfat | 7757-82-6 | ≥ 99 % | Acros |
| Nicotinsäurenitril | 100-54-9 | ≥ 96 % | Lonza |
| Nicotinsäureamid | 98-92-0 | ≥ 99,5 | Acros |
| Nicotinsäure | 59-67-6 | ≥ 99,5 | Acros |
| Schwefelsäure <i>Titrisol[®]</i> zur Maßanalyse | 7664-93-9 | für 1N Lösung | Baker |
| Zinksulfat-Heptahydrat $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 7446-20-0 | 99 % | Aldrich |

8.3 Messdaten und Ergebnisse von Dichtemessungen der Mischung

8.3.1 Methanol – Wasser

Tab. 8.3-1: 10 % (g g⁻¹) MeOH in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,09 | 20,11 | 0,847 | | 613,26 | 50,09 | 0,673 |
| | | | | 473,10 | 25,01 | 0,851 | | 622,59 | 20,25 | 0,535 |
| | | | | 473,10 | 30,12 | 0,855 | | 622,82 | 25,10 | 0,569 |
| 323,00 | 1,01 | 0,963 | | 473,10 | 35,08 | 0,858 | | 622,96 | 29,97 | 0,593 |
| 323,00 | 5,19 | 0,965 | | 473,11 | 40,03 | 0,862 | | 622,99 | 33,98 | 0,610 |
| 323,01 | 10,04 | 0,967 | | 473,12 | 45,10 | 0,865 | | 623,08 | 39,99 | 0,629 |
| 323,01 | 15,02 | 0,969 | | 473,11 | 50,02 | 0,868 | | 623,14 | 45,17 | 0,642 |
| 323,01 | 20,05 | 0,971 | | 522,83 | 5,00 | 0,763 | | 623,22 | 50,01 | 0,653 |
| 323,00 | 25,07 | 0,973 | | 522,87 | 10,05 | 0,770 | | 631,69 | 20,26 | 0,473 |
| 323,00 | 30,10 | 0,975 | | 522,92 | 15,04 | 0,776 | | 631,96 | 22,10 | 0,500 |
| 323,01 | 35,14 | 0,977 | | 522,96 | 20,05 | 0,782 | | 632,24 | 25,06 | 0,526 |
| 323,01 | 40,18 | 0,979 | | 522,99 | 25,13 | 0,788 | | 632,50 | 30,07 | 0,561 |
| 323,01 | 45,05 | 0,981 | | 523,01 | 30,03 | 0,793 | | 632,62 | 35,09 | 0,585 |
| 323,01 | 50,15 | 0,983 | | 523,03 | 35,05 | 0,798 | | 632,71 | 39,97 | 0,603 |
| 373,00 | 1,01 | 0,936 | | 523,04 | 40,03 | 0,803 | | 632,79 | 45,05 | 0,619 |
| 373,01 | 5,21 | 0,938 | | 523,05 | 45,10 | 0,808 | | 632,84 | 50,00 | 0,633 |
| 373,01 | 10,01 | 0,940 | | 523,04 | 50,15 | 0,813 | | 649,78 | 22,22 | 0,308 |
| 373,02 | 15,02 | 0,943 | | 572,78 | 15,02 | 0,682 | | 650,76 | 23,62 | 0,352 |
| 373,03 | 20,02 | 0,945 | | 572,80 | 20,12 | 0,695 | | 651,26 | 25,08 | 0,392 |
| 373,03 | 25,20 | 0,947 | | 572,78 | 25,06 | 0,706 | | 651,88 | 28,00 | 0,447 |
| 373,04 | 30,03 | 0,950 | | 572,82 | 30,12 | 0,715 | | 652,13 | 30,05 | 0,470 |
| 373,04 | 35,06 | 0,952 | | 572,86 | 35,03 | 0,723 | | 652,47 | 34,99 | 0,516 |
| 373,05 | 40,05 | 0,954 | | 572,91 | 40,06 | 0,731 | | 652,58 | 39,97 | 0,548 |
| 373,05 | 45,14 | 0,956 | | 572,95 | 45,16 | 0,738 | | 652,71 | 45,00 | 0,568 |
| 373,05 | 50,07 | 0,958 | | 572,96 | 50,10 | 0,745 | | 652,81 | 50,05 | 0,587 |
| 423,00 | 1,05 | 0,889 | | 593,08 | 15,09 | 0,625 | | 673,00 | 10,00 | 0,040 |
| 423,01 | 5,15 | 0,892 | | 593,17 | 20,07 | 0,642 | | 673,00 | 15,00 | 0,067 |
| 423,03 | 10,02 | 0,895 | | 593,23 | 25,04 | 0,656 | | 673,00 | 20,00 | 0,103 |
| 423,04 | 15,02 | 0,898 | | 593,27 | 30,06 | 0,669 | | 673,00 | 24,00 | 0,146 |
| 423,05 | 20,07 | 0,901 | | 593,31 | 35,08 | 0,680 | | 673,00 | 26,00 | 0,181 |
| 423,06 | 25,06 | 0,904 | | 593,34 | 40,08 | 0,690 | | 673,00 | 28,00 | 0,238 |
| 423,07 | 30,11 | 0,906 | | 593,37 | 45,01 | 0,699 | | 673,00 | 30,00 | 0,306 |
| 423,07 | 35,23 | 0,909 | | 593,39 | 50,09 | 0,708 | | 673,00 | 32,00 | 0,359 |
| 423,08 | 40,13 | 0,911 | | 612,80 | 17,26 | 0,566 | | 673,00 | 34,00 | 0,399 |
| 423,09 | 45,12 | 0,914 | | 612,91 | 20,02 | 0,580 | | 673,00 | 36,00 | 0,431 |
| 423,09 | 50,14 | 0,916 | | 613,04 | 25,06 | 0,603 | | 673,00 | 40,00 | 0,479 |
| 473,02 | 1,99 | 0,827 | | 613,12 | 29,96 | 0,620 | | 673,00 | 45,00 | 0,515 |
| 473,05 | 5,03 | 0,835 | | 613,18 | 35,00 | 0,638 | | 673,00 | 50,00 | 0,539 |
| 473,06 | 10,05 | 0,839 | | 613,16 | 40,03 | 0,651 | | | | |
| 473,08 | 15,08 | 0,843 | | 613,21 | 45,11 | 0,663 | | | | |

Tab. 8.3-2: 30 % (g g⁻¹) MeOH in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,06 | 35,08 | 0,809 | | 621,75 | 22,01 | 0,410 |
| | | | | 473,02 | 39,99 | 0,813 | | 622,27 | 25,13 | 0,458 |
| | | | | 473,03 | 45,00 | 0,817 | | 622,56 | 30,01 | 0,503 |
| 323,00 | 1,04 | 0,929 | | 473,05 | 50,00 | 0,821 | | 622,70 | 35,03 | 0,535 |
| 323,00 | 5,04 | 0,930 | | 522,61 | 6,00 | 0,703 | | 622,79 | 39,99 | 0,556 |
| 323,01 | 10,01 | 0,933 | | 522,73 | 10,04 | 0,714 | | 622,85 | 45,03 | 0,575 |
| 323,01 | 15,06 | 0,935 | | 522,82 | 15,01 | 0,723 | | 622,87 | 49,97 | 0,592 |
| 323,02 | 20,12 | 0,937 | | 522,90 | 19,98 | 0,731 | | 632,90 | 10,26 | 0,051 |
| 323,03 | 25,08 | 0,939 | | 522,93 | 25,04 | 0,739 | | 631,34 | 15,68 | 0,092 |
| 323,03 | 30,01 | 0,941 | | 522,96 | 30,00 | 0,746 | | 630,29 | 18,47 | 0,147 |
| 323,03 | 35,08 | 0,943 | | 523,00 | 35,08 | 0,753 | | 630,99 | 20,28 | 0,257 |
| 323,03 | 40,08 | 0,945 | | 523,02 | 40,07 | 0,759 | | 631,88 | 22,13 | 0,322 |
| 323,03 | 45,11 | 0,947 | | 523,04 | 45,07 | 0,765 | | 632,79 | 24,98 | 0,387 |
| 323,03 | 50,00 | 0,949 | | 523,06 | 50,19 | 0,771 | | 633,15 | 27,92 | 0,430 |
| 373,00 | 1,06 | 0,894 | | 572,46 | 13,12 | 0,575 | | 633,32 | 30,05 | 0,454 |
| 373,01 | 5,02 | 0,896 | | 572,52 | 15,05 | 0,588 | | 633,56 | 34,99 | 0,494 |
| 373,02 | 10,13 | 0,899 | | 572,61 | 20,06 | 0,613 | | 633,73 | 39,90 | 0,523 |
| 373,03 | 15,00 | 0,902 | | 572,69 | 25,00 | 0,629 | | 633,84 | 44,97 | 0,545 |
| 373,03 | 20,02 | 0,905 | | 572,72 | 30,01 | 0,644 | | 633,89 | 50,03 | 0,565 |
| 373,04 | 25,10 | 0,907 | | 572,76 | 35,01 | 0,656 | | 653,06 | 10,14 | 0,047 |
| 373,05 | 30,01 | 0,910 | | 572,79 | 39,98 | 0,667 | | 652,36 | 15,63 | 0,082 |
| 373,05 | 35,02 | 0,912 | | 572,82 | 45,11 | 0,677 | | 649,91 | 20,27 | 0,125 |
| 373,05 | 40,09 | 0,915 | | 572,83 | 50,03 | 0,686 | | 650,00 | 22,52 | 0,172 |
| 373,06 | 45,01 | 0,917 | | 592,49 | 20,17 | 0,541 | | 650,67 | 25,12 | 0,249 |
| 373,06 | 50,18 | 0,919 | | 592,65 | 24,99 | 0,570 | | 651,22 | 27,33 | 0,307 |
| 423,00 | 1,05 | 0,842 | | 592,73 | 29,99 | 0,593 | | 651,72 | 30,03 | 0,357 |
| 423,01 | 5,00 | 0,845 | | 592,81 | 34,98 | 0,609 | | 652,25 | 35,07 | 0,424 |
| 423,03 | 10,01 | 0,849 | | 592,86 | 40,16 | 0,624 | | 652,49 | 39,98 | 0,466 |
| 423,05 | 15,11 | 0,853 | | 592,91 | 45,01 | 0,635 | | 652,63 | 44,97 | 0,498 |
| 423,06 | 19,98 | 0,856 | | 592,94 | 50,01 | 0,647 | | 652,72 | 50,00 | 0,524 |
| 423,07 | 25,02 | 0,859 | | 611,31 | 18,15 | 0,388 | | 673,07 | 10,11 | 0,045 |
| 423,08 | 30,10 | 0,863 | | 611,83 | 20,09 | 0,438 | | 672,96 | 15,63 | 0,076 |
| 423,08 | 35,03 | 0,866 | | 612,23 | 23,07 | 0,484 | | 671,31 | 20,60 | 0,114 |
| 423,09 | 40,12 | 0,869 | | 612,39 | 25,06 | 0,500 | | 670,91 | 22,50 | 0,133 |
| 423,09 | 45,05 | 0,872 | | 612,60 | 30,08 | 0,533 | | 670,68 | 25,20 | 0,165 |
| 423,10 | 50,05 | 0,875 | | 612,69 | 35,03 | 0,559 | | 670,78 | 27,07 | 0,193 |
| 472,62 | 2,90 | 0,775 | | 612,79 | 39,97 | 0,578 | | 671,32 | 30,23 | 0,251 |
| 472,97 | 5,03 | 0,779 | | 612,87 | 44,96 | 0,594 | | 671,55 | 32,10 | 0,287 |
| 473,00 | 9,99 | 0,784 | | 612,92 | 50,03 | 0,609 | | 671,86 | 35,00 | 0,336 |
| 473,00 | 15,06 | 0,790 | | 622,22 | 10,58 | 0,056 | | 672,23 | 40,01 | 0,400 |
| 473,01 | 20,15 | 0,795 | | 620,82 | 15,39 | 0,099 | | 672,46 | 45,03 | 0,444 |
| 473,04 | 25,06 | 0,799 | | 620,47 | 17,07 | 0,135 | | 672,56 | 50,03 | 0,475 |
| 473,05 | 29,99 | 0,804 | | 620,91 | 20,30 | 0,376 | | | | |

Tab. 8.3-3: 50 % (g g⁻¹) MeOH in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 522,76 | 10,00 | 0,642 | | 620,29 | 18,13 | 0,148 |
| | | | | 522,84 | 14,99 | 0,657 | | 620,51 | 20,12 | 0,194 |
| | | | | 522,88 | 20,01 | 0,669 | | 621,09 | 22,59 | 0,289 |
| 323,00 | 1,04 | 0,888 | | 522,94 | 25,00 | 0,680 | | 621,66 | 25,05 | 0,352 |
| 323,00 | 5,03 | 0,890 | | 522,97 | 30,09 | 0,690 | | 622,05 | 27,99 | 0,402 |
| 323,01 | 10,19 | 0,893 | | 522,98 | 35,00 | 0,699 | | 622,26 | 29,99 | 0,428 |
| 323,01 | 15,05 | 0,895 | | 522,98 | 40,04 | 0,707 | | 622,52 | 35,13 | 0,472 |
| 323,02 | 20,00 | 0,898 | | 522,99 | 45,05 | 0,715 | | 622,66 | 39,98 | 0,501 |
| 323,02 | 25,11 | 0,900 | | 523,02 | 50,06 | 0,722 | | 622,72 | 44,98 | 0,522 |
| 323,02 | 30,08 | 0,903 | | 571,04 | 8,83 | 0,059 | | 622,76 | 50,07 | 0,543 |
| 323,02 | 35,01 | 0,905 | | 570,73 | 10,34 | 0,077 | | 633,03 | 10,15 | 0,053 |
| 323,02 | 40,14 | 0,907 | | 571,32 | 12,19 | 0,128 | | 631,37 | 16,13 | 0,100 |
| 323,02 | 45,21 | 0,910 | | 571,85 | 13,02 | 0,331 | | 631,09 | 18,41 | 0,126 |
| 323,02 | 50,10 | 0,912 | | 572,15 | 15,04 | 0,479 | | 631,33 | 20,15 | 0,157 |
| 373,00 | 1,02 | 0,847 | | 572,37 | 18,05 | 0,514 | | 631,80 | 22,19 | 0,211 |
| 373,00 | 5,08 | 0,850 | | 572,49 | 20,06 | 0,533 | | 632,33 | 25,03 | 0,285 |
| 373,02 | 10,1 | 0,853 | | 572,64 | 25,20 | 0,563 | | 632,74 | 27,06 | 0,323 |
| 373,02 | 15,00 | 0,856 | | 572,72 | 30,00 | 0,583 | | 633,08 | 30,01 | 0,368 |
| 373,03 | 19,98 | 0,860 | | 572,78 | 35,07 | 0,600 | | 633,43 | 34,95 | 0,424 |
| 373,05 | 25,10 | 0,863 | | 572,82 | 40,01 | 0,614 | | 633,63 | 40,09 | 0,463 |
| 373,05 | 29,99 | 0,866 | | 572,85 | 45,03 | 0,627 | | 633,76 | 44,95 | 0,491 |
| 373,06 | 35,01 | 0,869 | | 572,87 | 50,03 | 0,638 | | 633,86 | 49,96 | 0,515 |
| 373,07 | 40,08 | 0,872 | | 591,12 | 10,58 | 0,069 | | 653,09 | 10,15 | 0,050 |
| 373,07 | 45,02 | 0,874 | | 590,82 | 12,82 | 0,096 | | 652,73 | 15,20 | 0,084 |
| 373,07 | 50,06 | 0,877 | | 590,66 | 14,07 | 0,123 | | 651,60 | 20,10 | 0,127 |
| 423,00 | 1,03 | 0,791 | | 590,66 | 15,00 | 0,155 | | 651,19 | 22,05 | 0,149 |
| 423,02 | 5,13 | 0,795 | | 592,08 | 19,99 | 0,436 | | 651,15 | 25,11 | 0,199 |
| 423,04 | 10,00 | 0,800 | | 592,49 | 25,12 | 0,491 | | 651,42 | 28,02 | 0,256 |
| 423,05 | 15,00 | 0,805 | | 592,66 | 30,05 | 0,525 | | 651,67 | 30,04 | 0,287 |
| 423,07 | 20,04 | 0,809 | | 592,77 | 35,05 | 0,549 | | 652,13 | 35,12 | 0,356 |
| 423,08 | 25,05 | 0,813 | | 592,85 | 40,08 | 0,568 | | 652,39 | 40,02 | 0,406 |
| 423,09 | 30,16 | 0,817 | | 592,90 | 44,93 | 0,584 | | 652,55 | 45,01 | 0,443 |
| 423,09 | 35,08 | 0,821 | | 592,94 | 50,00 | 0,599 | | 652,65 | 50,01 | 0,473 |
| 423,08 | 40,13 | 0,825 | | 613,00 | 5,11 | 0,026 | | 673,08 | 10,04 | 0,047 |
| 423,08 | 45,08 | 0,829 | | 612,97 | 9,02 | 0,051 | | 673,13 | 15,14 | 0,079 |
| 423,09 | 50,01 | 0,832 | | 610,97 | 14,65 | 0,105 | | 672,47 | 20,14 | 0,117 |
| 472,30 | 2,60 | 0,721 | | 610,18 | 16,68 | 0,152 | | 672,05 | 23,34 | 0,148 |
| 472,61 | 5,47 | 0,725 | | 610,57 | 18,11 | 0,215 | | 671,72 | 25,08 | 0,167 |
| 472,69 | 10,04 | 0,732 | | 611,18 | 20,06 | 0,292 | | 671,53 | 27,23 | 0,192 |
| 472,80 | 15,02 | 0,739 | | 611,88 | 23,10 | 0,375 | | 671,56 | 30,09 | 0,230 |
| 472,88 | 20,05 | 0,745 | | 612,22 | 25,05 | 0,411 | | 671,68 | 33,08 | 0,273 |
| 472,93 | 25,11 | 0,750 | | 612,54 | 30,10 | 0,465 | | 671,81 | 35,04 | 0,300 |
| 472,96 | 30,02 | 0,756 | | 612,69 | 35,08 | 0,497 | | 672,00 | 38,06 | 0,335 |
| 472,98 | 35,04 | 0,762 | | 612,77 | 39,97 | 0,523 | | 672,11 | 40,00 | 0,352 |
| 473,00 | 40,08 | 0,767 | | 612,85 | 45,14 | 0,545 | | 672,34 | 45,05 | 0,398 |
| 473,02 | 45,09 | 0,772 | | 612,88 | 50,02 | 0,562 | | 672,50 | 49,96 | 0,433 |
| 473,03 | 50,02 | 0,777 | | 622,95 | 10,36 | 0,058 | | | | |
| 522,72 | 8,10 | 0,636 | | 620,75 | 15,56 | 0,108 | | | | |

Tab. 8.3-4: 70 % (g g⁻¹) MeOH in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,07 | 50,03 | 0,732 | | 612,71 | 40,00 | 0,475 |
| | | | | 522,70 | 10,05 | 0,555 | | 612,82 | 44,98 | 0,499 |
| | | | | 522,77 | 13,06 | 0,575 | | 612,90 | 50,02 | 0,520 |
| 323,00 | 1,00 | 0,842 | | 522,80 | 15,04 | 0,586 | | 623,04 | 10,01 | 0,061 |
| 323,01 | 5,05 | 0,844 | | 522,87 | 20,01 | 0,607 | | 622,36 | 15,30 | 0,110 |
| 323,01 | 10,16 | 0,848 | | 522,92 | 25,07 | 0,623 | | 622,18 | 17,10 | 0,131 |
| 323,02 | 15,03 | 0,851 | | 522,97 | 29,97 | 0,636 | | 622,51 | 20,29 | 0,181 |
| 323,03 | 20,11 | 0,854 | | 523,00 | 35,02 | 0,648 | | 622,72 | 22,08 | 0,218 |
| 323,03 | 25,08 | 0,857 | | 523,01 | 40,05 | 0,658 | | 622,96 | 24,99 | 0,279 |
| 323,04 | 30,01 | 0,860 | | 523,03 | 45,06 | 0,668 | | 622,91 | 28,03 | 0,331 |
| 323,04 | 35,09 | 0,863 | | 523,05 | 50,01 | 0,676 | | 622,74 | 29,99 | 0,360 |
| 323,05 | 39,99 | 0,866 | | 572,96 | 7,23 | 0,048 | | 622,73 | 34,97 | 0,412 |
| 323,05 | 44,96 | 0,868 | | 571,80 | 10,36 | 0,081 | | 622,83 | 40,01 | 0,451 |
| 323,05 | 50,06 | 0,871 | | 570,67 | 12,09 | 0,119 | | 622,91 | 44,98 | 0,479 |
| 373,01 | 1,02 | 0,796 | | 570,85 | 13,05 | 0,185 | | 622,95 | 50,06 | 0,503 |
| 373,01 | 5,08 | 0,800 | | 571,63 | 14,98 | 0,311 | | 633,05 | 10,09 | 0,060 |
| 373,03 | 10,05 | 0,805 | | 572,13 | 17,01 | 0,382 | | 632,75 | 15,20 | 0,101 |
| 373,04 | 15,16 | 0,809 | | 572,51 | 19,97 | 0,437 | | 632,61 | 17,05 | 0,119 |
| 373,05 | 20,08 | 0,813 | | 572,74 | 24,97 | 0,488 | | 632,31 | 20,23 | 0,159 |
| 373,06 | 25,01 | 0,817 | | 572,87 | 29,94 | 0,520 | | 632,47 | 25,03 | 0,245 |
| 373,07 | 30,04 | 0,821 | | 572,95 | 35,00 | 0,544 | | 632,77 | 30,01 | 0,322 |
| 373,07 | 35,02 | 0,824 | | 573,01 | 39,97 | 0,564 | | 632,54 | 34,96 | 0,378 |
| 373,08 | 40,05 | 0,828 | | 573,04 | 45,04 | 0,580 | | 632,69 | 40,05 | 0,420 |
| 373,08 | 45,04 | 0,831 | | 573,06 | 50,04 | 0,594 | | 632,80 | 45,05 | 0,452 |
| 373,08 | 50,01 | 0,834 | | 593,01 | 8,14 | 0,052 | | 632,87 | 49,97 | 0,478 |
| 422,96 | 2,60 | 0,737 | | 592,60 | 10,35 | 0,072 | | 653,09 | 10,07 | 0,056 |
| 423,01 | 5,01 | 0,740 | | 590,99 | 14,10 | 0,124 | | 653,13 | 15,00 | 0,092 |
| 423,05 | 10,07 | 0,747 | | 590,98 | 15,02 | 0,150 | | 653,01 | 20,12 | 0,140 |
| 423,07 | 15,06 | 0,753 | | 591,33 | 17,08 | 0,224 | | 652,64 | 25,04 | 0,198 |
| 423,08 | 20,08 | 0,759 | | 592,09 | 20,01 | 0,323 | | 652,71 | 28,03 | 0,239 |
| 423,10 | 25,11 | 0,764 | | 592,25 | 21,99 | 0,366 | | 653,05 | 30,01 | 0,263 |
| 423,11 | 30,05 | 0,770 | | 592,53 | 24,96 | 0,409 | | 653,27 | 35,04 | 0,323 |
| 423,12 | 35,02 | 0,774 | | 592,73 | 30,03 | 0,460 | | 653,46 | 39,99 | 0,369 |
| 423,13 | 40,05 | 0,779 | | 592,83 | 34,97 | 0,494 | | 653,62 | 45,02 | 0,407 |
| 423,13 | 45,02 | 0,783 | | 592,91 | 40,05 | 0,519 | | 653,73 | 49,95 | 0,437 |
| 423,14 | 50,14 | 0,788 | | 592,96 | 45,03 | 0,539 | | 673,12 | 10,16 | 0,053 |
| 472,38 | 3,58 | 0,655 | | 593,00 | 49,96 | 0,556 | | 673,13 | 15,03 | 0,085 |
| 472,81 | 9,99 | 0,672 | | 613,00 | 10,17 | 0,065 | | 672,93 | 20,08 | 0,124 |
| 472,89 | 15,15 | 0,682 | | 611,98 | 15,22 | 0,117 | | 672,77 | 25,03 | 0,168 |
| 472,97 | 20,20 | 0,691 | | 611,87 | 18,17 | 0,166 | | 672,70 | 30,03 | 0,218 |
| 472,98 | 25,07 | 0,699 | | 612,12 | 20,03 | 0,213 | | 672,69 | 33,02 | 0,252 |
| 473,01 | 30,11 | 0,707 | | 612,28 | 22,00 | 0,264 | | 672,70 | 35,06 | 0,274 |
| 473,03 | 35,02 | 0,714 | | 612,15 | 25,00 | 0,321 | | 672,77 | 40,10 | 0,323 |
| 473,05 | 40,01 | 0,720 | | 612,52 | 29,95 | 0,392 | | 672,91 | 45,01 | 0,363 |
| 473,06 | 45,08 | 0,726 | | 612,51 | 34,92 | 0,441 | | 673,01 | 49,98 | 0,395 |

Tab. 8.3-5: 90 % (g g⁻¹) MeOH in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,26 | 50,14 | 0,691 | | 612,87 | 34,93 | 0,407 |
| | | | | 522,09 | 9,04 | 0,425 | | 612,91 | 39,96 | 0,443 |
| | | | | 522,38 | 10,07 | 0,450 | | 612,97 | 45,03 | 0,471 |
| 323,00 | 1,02 | 0,790 | | 522,71 | 14,98 | 0,511 | | 613,02 | 50,06 | 0,494 |
| 323,00 | 5,04 | 0,793 | | 522,86 | 20,00 | 0,544 | | 623,03 | 10,04 | 0,069 |
| 323,01 | 10,11 | 0,798 | | 522,93 | 25,04 | 0,567 | | 622,76 | 15,12 | 0,121 |
| 323,03 | 15,06 | 0,802 | | 523,00 | 29,93 | 0,584 | | 622,79 | 17,11 | 0,145 |
| 323,04 | 20,11 | 0,805 | | 523,04 | 35,03 | 0,600 | | 622,76 | 20,01 | 0,185 |
| 323,04 | 25,01 | 0,809 | | 523,00 | 40,10 | 0,614 | | 622,74 | 23,00 | 0,233 |
| 323,05 | 29,99 | 0,812 | | 523,03 | 45,00 | 0,625 | | 622,80 | 24,99 | 0,264 |
| 323,05 | 35,19 | 0,816 | | 523,06 | 50,11 | 0,635 | | 622,98 | 30,02 | 0,335 |
| 323,06 | 40,09 | 0,819 | | 573,01 | 5,39 | 0,040 | | 622,76 | 35,04 | 0,387 |
| 323,06 | 45,13 | 0,822 | | 572,59 | 8,55 | 0,069 | | 622,84 | 39,98 | 0,425 |
| 323,06 | 50,31 | 0,825 | | 572,12 | 10,13 | 0,088 | | 622,93 | 44,97 | 0,454 |
| 373,01 | 1,03 | 0,740 | | 571,57 | 11,56 | 0,109 | | 623,00 | 49,97 | 0,477 |
| 373,02 | 4,99 | 0,745 | | 571,36 | 13,09 | 0,143 | | 633,05 | 10,01 | 0,067 |
| 373,03 | 10,00 | 0,751 | | 571,47 | 15,00 | 0,214 | | 633,01 | 15,04 | 0,113 |
| 373,05 | 15,05 | 0,757 | | 572,58 | 20,05 | 0,363 | | 632,94 | 20,01 | 0,172 |
| 373,06 | 20,00 | 0,762 | | 572,71 | 21,9 | 0,395 | | 632,89 | 25,03 | 0,243 |
| 373,06 | 25,01 | 0,767 | | 572,84 | 25,03 | 0,433 | | 632,96 | 30,04 | 0,312 |
| 373,07 | 30,08 | 0,771 | | 572,97 | 29,97 | 0,474 | | 632,90 | 35,01 | 0,362 |
| 373,07 | 35,15 | 0,776 | | 573,00 | 35,03 | 0,501 | | 632,92 | 39,96 | 0,401 |
| 373,08 | 40,10 | 0,780 | | 573,02 | 40,00 | 0,523 | | 632,98 | 44,96 | 0,434 |
| 373,08 | 44,99 | 0,784 | | 573,03 | 45,04 | 0,542 | | 633,04 | 50,08 | 0,460 |
| 373,09 | 50,04 | 0,788 | | 573,06 | 50,05 | 0,558 | | 653,05 | 8,05 | 0,049 |
| 422,71 | 3,53 | 0,683 | | 593,01 | 10,08 | 0,079 | | 653,04 | 10,21 | 0,064 |
| 422,88 | 5,02 | 0,685 | | 592,72 | 13,04 | 0,114 | | 653,37 | 15,09 | 0,105 |
| 422,94 | 10,07 | 0,694 | | 592,09 | 15,11 | 0,147 | | 653,27 | 23,03 | 0,187 |
| 422,99 | 15,09 | 0,702 | | 592,31 | 18,13 | 0,220 | | 653,35 | 25,06 | 0,211 |
| 423,01 | 20,05 | 0,709 | | 592,52 | 20,01 | 0,266 | | 653,47 | 30,00 | 0,267 |
| 423,03 | 25,03 | 0,716 | | 592,82 | 22,99 | 0,329 | | 653,56 | 35,00 | 0,320 |
| 423,05 | 30,02 | 0,722 | | 592,97 | 25,05 | 0,363 | | 653,66 | 40,01 | 0,362 |
| 423,07 | 35,17 | 0,728 | | 592,82 | 29,96 | 0,417 | | 653,78 | 44,93 | 0,395 |
| 423,08 | 40,08 | 0,734 | | 592,86 | 35,00 | 0,457 | | 653,87 | 50,03 | 0,424 |
| 423,09 | 45,15 | 0,739 | | 592,95 | 40,05 | 0,486 | | 673,03 | 5,04 | 0,028 |
| 423,09 | 50,08 | 0,744 | | 593,02 | 45,14 | 0,509 | | 673,06 | 10,02 | 0,059 |
| 473,02 | 5,26 | 0,589 | | 593,06 | 50,09 | 0,528 | | 673,07 | 15,06 | 0,097 |
| 473,09 | 10,04 | 0,609 | | 613,02 | 7,18 | 0,048 | | 673,05 | 20,04 | 0,139 |
| 473,15 | 15,07 | 0,625 | | 613,07 | 10,04 | 0,072 | | 672,78 | 25,02 | 0,187 |
| 473,18 | 20,08 | 0,638 | | 612,89 | 15,26 | 0,130 | | 672,85 | 30,06 | 0,237 |
| 473,20 | 25,03 | 0,649 | | 612,78 | 18,15 | 0,171 | | 672,87 | 35,08 | 0,284 |
| 473,22 | 30,05 | 0,659 | | 612,77 | 20,04 | 0,203 | | 672,93 | 40,04 | 0,324 |
| 473,24 | 35,02 | 0,668 | | 612,79 | 22,00 | 0,240 | | 673,00 | 45,00 | 0,359 |
| 473,25 | 40,03 | 0,676 | | 612,91 | 24,99 | 0,292 | | 673,00 | 49,97 | 0,390 |
| 473,26 | 45,10 | 0,684 | | 612,94 | 29,96 | 0,359 | | | | |

Tab. 8.3-6: 100 % (g g⁻¹) MeOH.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,04 | 40,04 | 0,654 | | 612,97 | 4,15 | 0,028 |
| | | | | 473,05 | 45,04 | 0,663 | | 612,89 | 5,04 | 0,035 |
| | | | | 473,07 | 50,11 | 0,670 | | 612,96 | 8,08 | 0,062 |
| 322,97 | 1,03 | 0,761 | | 522,73 | 5,30 | 0,059 | | 612,97 | 10,03 | 0,080 |
| 323,00 | 4,99 | 0,765 | | 521,28 | 7,40 | 0,129 | | 612,74 | 15,04 | 0,140 |
| 323,01 | 10,07 | 0,770 | | 521,07 | 8,04 | 0,188 | | 612,68 | 20,02 | 0,216 |
| 323,02 | 15,03 | 0,775 | | 521,57 | 9,05 | 0,332 | | 612,82 | 24,96 | 0,297 |
| 323,03 | 20,02 | 0,780 | | 522,23 | 10,01 | 0,379 | | 612,99 | 30,06 | 0,360 |
| 323,04 | 25,07 | 0,784 | | 522,72 | 12,02 | 0,431 | | 612,79 | 35,03 | 0,399 |
| 323,05 | 30,00 | 0,788 | | 522,80 | 15,00 | 0,477 | | 612,85 | 39,96 | 0,432 |
| 323,06 | 35,15 | 0,792 | | 522,94 | 20,06 | 0,518 | | 612,94 | 45,00 | 0,460 |
| 323,06 | 40,02 | 0,796 | | 522,89 | 25,08 | 0,547 | | 612,98 | 50,03 | 0,483 |
| 323,06 | 45,05 | 0,800 | | 522,86 | 30,13 | 0,567 | | 623,06 | 10,03 | 0,075 |
| 323,07 | 50,09 | 0,803 | | 522,90 | 35,09 | 0,583 | | 622,73 | 15,13 | 0,129 |
| 373,00 | 1,00 | 0,711 | | 522,92 | 40,11 | 0,597 | | 622,68 | 17,10 | 0,153 |
| 373,02 | 5,07 | 0,717 | | 522,93 | 44,99 | 0,609 | | 622,65 | 20,14 | 0,194 |
| 373,03 | 9,99 | 0,724 | | 522,95 | 50,00 | 0,620 | | 622,68 | 23,01 | 0,236 |
| 373,05 | 15,05 | 0,731 | | 573,00 | 5,10 | 0,040 | | 622,72 | 24,98 | 0,264 |
| 373,06 | 20,05 | 0,737 | | 572,94 | 7,07 | 0,059 | | 622,81 | 27,98 | 0,303 |
| 373,07 | 25,13 | 0,742 | | 572,28 | 10,01 | 0,097 | | 622,87 | 30,02 | 0,327 |
| 373,09 | 30,03 | 0,747 | | 572,28 | 11,05 | 0,114 | | 622,91 | 34,99 | 0,376 |
| 373,09 | 34,97 | 0,752 | | 572,14 | 15,07 | 0,204 | | 622,93 | 40,02 | 0,411 |
| 373,10 | 39,99 | 0,757 | | 572,29 | 16,00 | 0,233 | | 622,98 | 44,99 | 0,441 |
| 373,10 | 45,08 | 0,762 | | 572,76 | 19,99 | 0,333 | | 623,02 | 50,06 | 0,465 |
| 373,11 | 50,09 | 0,766 | | 572,72 | 25,01 | 0,408 | | 652,72 | 5,06 | 0,031 |
| 422,81 | 1,59 | 0,646 | | 572,95 | 29,98 | 0,451 | | 652,76 | 10,01 | 0,068 |
| 422,93 | 5,06 | 0,655 | | 573,04 | 34,96 | 0,482 | | 652,80 | 15,01 | 0,112 |
| 422,98 | 10,07 | 0,666 | | 573,09 | 40,03 | 0,505 | | 652,75 | 20,09 | 0,164 |
| 423,03 | 14,99 | 0,675 | | 573,16 | 44,96 | 0,524 | | 652,65 | 25,07 | 0,218 |
| 423,05 | 20,12 | 0,684 | | 573,21 | 49,95 | 0,540 | | 652,57 | 30,07 | 0,271 |
| 423,08 | 25,04 | 0,692 | | 593,02 | 8,01 | 0,065 | | 652,58 | 35,02 | 0,318 |
| 423,11 | 30,13 | 0,699 | | 593,00 | 10,02 | 0,088 | | 652,60 | 40,11 | 0,358 |
| 423,12 | 35,13 | 0,705 | | 592,83 | 12,08 | 0,114 | | 652,61 | 45,00 | 0,390 |
| 423,13 | 40,12 | 0,712 | | 592,37 | 15,03 | 0,161 | | 652,63 | 50,09 | 0,419 |
| 423,14 | 45,10 | 0,717 | | 592,45 | 17,02 | 0,200 | | 672,68 | 5,11 | 0,030 |
| 423,15 | 50,09 | 0,723 | | 592,60 | 20,04 | 0,265 | | 672,72 | 10,10 | 0,064 |
| 472,75 | 5,20 | 0,550 | | 592,74 | 21,97 | 0,302 | | 672,78 | 15,05 | 0,103 |
| 472,87 | 10,02 | 0,578 | | 592,96 | 24,99 | 0,347 | | 672,80 | 20,01 | 0,148 |
| 472,92 | 15,08 | 0,597 | | 592,86 | 30,07 | 0,404 | | 672,77 | 25,07 | 0,196 |
| 472,97 | 20,10 | 0,612 | | 592,86 | 35,00 | 0,442 | | 672,74 | 30,09 | 0,243 |
| 472,99 | 25,01 | 0,625 | | 592,91 | 40,04 | 0,471 | | 672,72 | 35,05 | 0,286 |
| 473,02 | 30,05 | 0,636 | | 593,00 | 44,99 | 0,494 | | 672,69 | 40,15 | 0,326 |
| 473,03 | 35,11 | 0,646 | | 593,04 | 49,99 | 0,514 | | 672,54 | 45,08 | 0,359 |

8.3.2 Aceton – Wasser

Tab. 8.3-7: 10 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 472,97 | 35,01 | 0,853 | | 622,92 | 20,10 | 0,535 |
| | | | | 472,98 | 40,10 | 0,856 | | 622,74 | 24,99 | 0,566 |
| | | | | 472,99 | 45,11 | 0,860 | | 622,64 | 30,20 | 0,595 |
| 323,00 | 1,02 | 0,962 | | 473,01 | 50,12 | 0,863 | | 622,72 | 35,02 | 0,613 |
| 323,00 | 5,02 | 0,963 | | 522,80 | 6,13 | 0,765 | | 622,78 | 40,13 | 0,629 |
| 323,01 | 10,07 | 0,965 | | 522,86 | 10,00 | 0,772 | | 622,84 | 45,03 | 0,642 |
| 323,01 | 15,02 | 0,967 | | 522,91 | 14,98 | 0,779 | | 622,88 | 50,04 | 0,653 |
| 323,02 | 20,05 | 0,969 | | 522,94 | 20,05 | 0,785 | | 633,02 | 8,06 | 0,034 |
| 323,02 | 25,03 | 0,971 | | 522,96 | 25,04 | 0,791 | | 632,72 | 11,74 | 0,054 |
| 323,02 | 30,14 | 0,974 | | 522,98 | 30,10 | 0,797 | | 630,67 | 15,44 | 0,082 |
| 323,03 | 35,06 | 0,975 | | 523,00 | 35,03 | 0,802 | | 631,27 | 17,46 | 0,133 |
| 323,03 | 40,08 | 0,977 | | 523,01 | 40,11 | 0,807 | | 632,29 | 18,99 | 0,294 |
| 323,03 | 45,08 | 0,979 | | 523,03 | 45,03 | 0,812 | | 632,69 | 20,10 | 0,460 |
| 323,04 | 49,99 | 0,981 | | 523,04 | 50,07 | 0,816 | | 633,08 | 22,91 | 0,505 |
| 372,97 | 1,07 | 0,933 | | 572,55 | 10,12 | 0,668 | | 632,99 | 25,14 | 0,521 |
| 372,98 | 5,10 | 0,935 | | 572,72 | 15,00 | 0,680 | | 632,94 | 29,96 | 0,554 |
| 372,99 | 10,06 | 0,937 | | 572,80 | 20,02 | 0,692 | | 632,98 | 35,11 | 0,579 |
| 372,99 | 15,15 | 0,940 | | 572,88 | 25,03 | 0,702 | | 633,05 | 39,98 | 0,599 |
| 373,01 | 20,06 | 0,942 | | 572,92 | 30,04 | 0,711 | | 633,10 | 45,04 | 0,617 |
| 373,02 | 25,13 | 0,944 | | 572,94 | 34,95 | 0,720 | | 633,13 | 49,95 | 0,631 |
| 373,03 | 30,11 | 0,946 | | 572,93 | 40,10 | 0,728 | | 653,26 | 10,03 | 0,041 |
| 373,04 | 35,13 | 0,948 | | 572,89 | 44,98 | 0,736 | | 653,07 | 13,54 | 0,060 |
| 373,05 | 40,00 | 0,950 | | 572,85 | 50,01 | 0,743 | | 651,86 | 18,33 | 0,094 |
| 373,05 | 45,15 | 0,952 | | 592,61 | 15,13 | 0,615 | | 651,19 | 20,12 | 0,127 |
| 373,06 | 50,04 | 0,954 | | 592,69 | 20,00 | 0,634 | | 651,53 | 22,40 | 0,291 |
| 423,01 | 1,03 | 0,889 | | 592,78 | 25,05 | 0,652 | | 652,43 | 25,05 | 0,389 |
| 423,01 | 5,03 | 0,892 | | 592,82 | 30,18 | 0,665 | | 652,92 | 27,00 | 0,430 |
| 423,03 | 10,00 | 0,895 | | 592,87 | 35,00 | 0,676 | | 652,94 | 30,11 | 0,469 |
| 423,04 | 15,09 | 0,898 | | 592,91 | 40,02 | 0,686 | | 653,22 | 35,00 | 0,514 |
| 423,06 | 20,15 | 0,901 | | 592,93 | 45,21 | 0,696 | | 653,50 | 39,97 | 0,541 |
| 423,07 | 25,01 | 0,903 | | 592,94 | 50,04 | 0,705 | | 653,66 | 45,00 | 0,564 |
| 423,08 | 30,10 | 0,906 | | 612,76 | 18,08 | 0,561 | | 653,82 | 50,08 | 0,584 |
| 423,09 | 35,05 | 0,909 | | 612,83 | 19,99 | 0,575 | | 673,01 | 10,02 | 0,038 |
| 423,09 | 40,06 | 0,912 | | 612,76 | 24,98 | 0,602 | | 672,80 | 15,18 | 0,065 |
| 423,10 | 45,08 | 0,914 | | 612,73 | 30,06 | 0,621 | | 671,99 | 20,48 | 0,102 |
| 423,11 | 50,12 | 0,917 | | 612,74 | 35,17 | 0,638 | | 671,61 | 22,33 | 0,124 |
| 472,51 | 2,97 | 0,826 | | 612,78 | 40,11 | 0,651 | | 671,45 | 25,31 | 0,185 |
| 472,64 | 5,02 | 0,828 | | 612,83 | 45,10 | 0,662 | | 672,13 | 28,08 | 0,278 |
| 472,78 | 10,00 | 0,833 | | 612,85 | 50,10 | 0,673 | | 672,50 | 29,99 | 0,330 |
| 472,82 | 15,01 | 0,837 | | 622,72 | 8,38 | 0,037 | | 673,00 | 34,98 | 0,419 |
| 472,88 | 20,00 | 0,841 | | 622,35 | 11,34 | 0,055 | | 673,13 | 39,99 | 0,467 |
| 472,92 | 24,99 | 0,845 | | 621,53 | 16,26 | 0,125 | | 673,28 | 44,97 | 0,502 |
| 472,95 | 30,06 | 0,849 | | 622,46 | 18,05 | 0,514 | | 673,45 | 50,04 | 0,526 |

Tab. 8.3-8: 30 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,03 | 45,01 | 0,814 | | 621,71 | 18,02 | 0,326 |
| | | | | 473,05 | 50,00 | 0,818 | | 622,34 | 20,08 | 0,392 |
| | | | | 522,67 | 6,39 | 0,694 | | 623,01 | 22,91 | 0,442 |
| 323,00 | 1,03 | 0,926 | | 522,75 | 10,17 | 0,702 | | 622,94 | 24,99 | 0,467 |
| 323,01 | 5,06 | 0,928 | | 522,80 | 15,25 | 0,712 | | 622,94 | 29,96 | 0,508 |
| 323,01 | 10,06 | 0,930 | | 522,85 | 20,06 | 0,720 | | 622,97 | 35,11 | 0,540 |
| 323,01 | 15,04 | 0,933 | | 522,88 | 25,25 | 0,728 | | 623,01 | 40,06 | 0,563 |
| 323,01 | 20,02 | 0,935 | | 522,92 | 30,15 | 0,736 | | 623,07 | 44,99 | 0,582 |
| 323,02 | 24,99 | 0,937 | | 522,94 | 35,11 | 0,743 | | 623,11 | 49,95 | 0,598 |
| 323,02 | 29,99 | 0,939 | | 522,94 | 40,04 | 0,750 | | 633,00 | 10,62 | 0,059 |
| 323,02 | 34,95 | 0,941 | | 522,95 | 45,10 | 0,756 | | 632,01 | 13,90 | 0,084 |
| 323,03 | 40,11 | 0,943 | | 522,96 | 50,14 | 0,762 | | 631,33 | 15,72 | 0,104 |
| 323,03 | 45,06 | 0,945 | | 572,79 | 11,29 | 0,561 | | 630,53 | 18,04 | 0,156 |
| 323,04 | 50,01 | 0,947 | | 573,16 | 14,95 | 0,587 | | 630,90 | 20,02 | 0,287 |
| 372,88 | 1,01 | 0,889 | | 573,21 | 19,99 | 0,608 | | 631,87 | 22,02 | 0,359 |
| 372,90 | 5,03 | 0,892 | | 573,15 | 24,97 | 0,626 | | 632,24 | 25,01 | 0,419 |
| 372,92 | 9,95 | 0,895 | | 573,06 | 30,17 | 0,641 | | 632,82 | 29,96 | 0,474 |
| 372,95 | 15,01 | 0,898 | | 572,95 | 35,27 | 0,655 | | 633,24 | 34,98 | 0,513 |
| 372,97 | 20,02 | 0,901 | | 572,90 | 40,04 | 0,666 | | 632,90 | 40,01 | 0,541 |
| 372,99 | 25,13 | 0,904 | | 572,89 | 45,02 | 0,676 | | 632,92 | 45,06 | 0,562 |
| 373,01 | 30,03 | 0,906 | | 572,90 | 50,04 | 0,685 | | 632,98 | 50,06 | 0,579 |
| 373,02 | 35,14 | 0,909 | | 592,70 | 15,09 | 0,500 | | 653,05 | 10,04 | 0,051 |
| 373,03 | 40,06 | 0,911 | | 592,92 | 17,08 | 0,519 | | 652,25 | 15,56 | 0,091 |
| 373,05 | 45,15 | 0,914 | | 593,16 | 19,97 | 0,542 | | 652,12 | 20,10 | 0,140 |
| 373,06 | 49,96 | 0,916 | | 593,34 | 25,00 | 0,569 | | 651,93 | 22,02 | 0,181 |
| 422,92 | 1,23 | 0,833 | | 593,46 | 30,15 | 0,590 | | 652,30 | 25,07 | 0,279 |
| 422,95 | 5,07 | 0,837 | | 593,56 | 34,99 | 0,608 | | 652,79 | 28,09 | 0,351 |
| 422,97 | 10,02 | 0,841 | | 593,61 | 39,99 | 0,623 | | 653,06 | 30,54 | 0,394 |
| 423,00 | 15,01 | 0,845 | | 593,65 | 45,03 | 0,636 | | 653,14 | 35,06 | 0,442 |
| 423,02 | 20,04 | 0,848 | | 593,68 | 50,08 | 0,648 | | 653,38 | 40,02 | 0,478 |
| 423,04 | 25,04 | 0,852 | | 612,56 | 18,05 | 0,421 | | 653,65 | 45,10 | 0,509 |
| 423,06 | 30,10 | 0,855 | | 612,92 | 20,17 | 0,457 | | 653,81 | 50,02 | 0,533 |
| 423,07 | 35,06 | 0,859 | | 613,27 | 22,00 | 0,484 | | 672,96 | 10,01 | 0,047 |
| 423,09 | 40,10 | 0,862 | | 613,15 | 24,98 | 0,511 | | 672,90 | 15,36 | 0,082 |
| 423,10 | 45,05 | 0,865 | | 613,01 | 28,12 | 0,531 | | 672,34 | 20,14 | 0,122 |
| 423,10 | 50,03 | 0,868 | | 612,99 | 33,00 | 0,557 | | 671,91 | 22,22 | 0,146 |
| 472,45 | 5,49 | 0,777 | | 612,98 | 35,01 | 0,567 | | 671,85 | 25,13 | 0,192 |
| 472,69 | 10,06 | 0,780 | | 613,02 | 40,14 | 0,585 | | 671,99 | 27,05 | 0,231 |
| 472,79 | 15,07 | 0,786 | | 613,07 | 44,94 | 0,601 | | 672,40 | 30,06 | 0,288 |
| 472,84 | 19,96 | 0,791 | | 613,11 | 50,00 | 0,615 | | 672,94 | 35,03 | 0,369 |
| 472,90 | 25,01 | 0,796 | | 622,89 | 10,88 | 0,063 | | 672,92 | 40,02 | 0,419 |
| 472,95 | 30,19 | 0,801 | | 621,97 | 13,58 | 0,086 | | 673,06 | 45,03 | 0,457 |
| 472,98 | 35,05 | 0,805 | | 621,28 | 15,16 | 0,106 | | 673,30 | 50,02 | 0,486 |
| 473,02 | 40,09 | 0,809 | | 621,14 | 17,09 | 0,211 | | | | |

Tab. 8.3-9: 50 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 472,95 | 45,03 | 0,762 | | 622,09 | 15,13 | 0,120 |
| | | | | 472,95 | 50,04 | 0,767 | | 621,88 | 17,05 | 0,169 |
| | | | | 522,71 | 8,07 | 0,612 | | 622,38 | 19,94 | 0,277 |
| 322,68 | 1,16 | 0,883 | | 522,80 | 9,99 | 0,622 | | 622,79 | 22,01 | 0,335 |
| 322,74 | 5,15 | 0,885 | | 522,88 | 15,16 | 0,640 | | 622,84 | 24,99 | 0,396 |
| 322,80 | 10,09 | 0,888 | | 522,93 | 19,99 | 0,653 | | 623,20 | 29,96 | 0,455 |
| 322,84 | 15,00 | 0,890 | | 522,97 | 25,02 | 0,666 | | 622,89 | 34,96 | 0,491 |
| 322,88 | 20,19 | 0,893 | | 522,99 | 30,07 | 0,677 | | 622,93 | 40,00 | 0,516 |
| 322,90 | 24,95 | 0,895 | | 523,02 | 35,05 | 0,686 | | 623,01 | 44,98 | 0,538 |
| 322,94 | 30,08 | 0,897 | | 523,04 | 40,06 | 0,695 | | 623,06 | 50,01 | 0,556 |
| 322,96 | 34,88 | 0,900 | | 523,05 | 44,97 | 0,703 | | 632,99 | 10,47 | 0,066 |
| 322,97 | 40,09 | 0,902 | | 523,07 | 49,97 | 0,710 | | 631,51 | 15,25 | 0,112 |
| 322,99 | 45,26 | 0,904 | | 572,74 | 12,05 | 0,435 | | 631,74 | 17,33 | 0,153 |
| 323,00 | 50,10 | 0,906 | | 573,22 | 15,00 | 0,483 | | 632,10 | 20,08 | 0,223 |
| 373,01 | 1,01 | 0,839 | | 573,06 | 20,10 | 0,531 | | 632,54 | 22,04 | 0,281 |
| 373,01 | 5,00 | 0,843 | | 572,97 | 24,97 | 0,559 | | 632,90 | 25,00 | 0,345 |
| 373,02 | 10,00 | 0,847 | | 573,00 | 30,06 | 0,580 | | 633,00 | 29,95 | 0,414 |
| 373,01 | 15,02 | 0,850 | | 573,06 | 35,13 | 0,598 | | 633,05 | 35,01 | 0,462 |
| 373,01 | 20,04 | 0,853 | | 573,10 | 40,01 | 0,612 | | 632,85 | 40,00 | 0,494 |
| 373,02 | 25,09 | 0,857 | | 573,12 | 44,99 | 0,625 | | 632,91 | 45,00 | 0,518 |
| 373,03 | 30,00 | 0,860 | | 573,14 | 50,07 | 0,637 | | 632,98 | 50,08 | 0,539 |
| 373,04 | 34,98 | 0,863 | | 591,83 | 15,11 | 0,377 | | 653,05 | 10,23 | 0,060 |
| 373,04 | 40,02 | 0,867 | | 592,84 | 17,61 | 0,421 | | 652,47 | 15,21 | 0,103 |
| 373,05 | 45,01 | 0,869 | | 592,98 | 20,04 | 0,455 | | 652,18 | 17,51 | 0,129 |
| 373,05 | 50,21 | 0,872 | | 592,89 | 25,06 | 0,500 | | 652,62 | 20,22 | 0,170 |
| 422,77 | 1,56 | 0,784 | | 592,92 | 29,95 | 0,529 | | 653,03 | 22,07 | 0,202 |
| 422,84 | 5,01 | 0,789 | | 593,00 | 35,06 | 0,553 | | 653,07 | 25,01 | 0,258 |
| 422,87 | 10,02 | 0,794 | | 593,05 | 39,97 | 0,571 | | 652,92 | 27,03 | 0,298 |
| 422,90 | 14,99 | 0,799 | | 593,10 | 45,01 | 0,587 | | 652,81 | 29,95 | 0,346 |
| 422,92 | 19,97 | 0,803 | | 593,13 | 49,93 | 0,602 | | 652,87 | 35,09 | 0,410 |
| 422,95 | 25,13 | 0,808 | | 612,55 | 10,73 | 0,075 | | 653,05 | 39,96 | 0,445 |
| 422,97 | 30,04 | 0,812 | | 611,75 | 14,06 | 0,116 | | 653,22 | 45,02 | 0,475 |
| 422,98 | 35,09 | 0,816 | | 611,68 | 15,07 | 0,149 | | 653,39 | 49,98 | 0,500 |
| 422,99 | 40,02 | 0,820 | | 611,92 | 16,16 | 0,195 | | 673,07 | 10,28 | 0,056 |
| 423,01 | 45,08 | 0,824 | | 612,40 | 18,06 | 0,282 | | 673,10 | 15,03 | 0,092 |
| 423,02 | 50,03 | 0,827 | | 612,97 | 20,02 | 0,347 | | 672,61 | 20,17 | 0,148 |
| 472,47 | 3,42 | 0,696 | | 612,58 | 22,99 | 0,412 | | 672,32 | 23,06 | 0,188 |
| 472,73 | 5,10 | 0,704 | | 612,34 | 24,98 | 0,442 | | 672,11 | 25,09 | 0,218 |
| 472,79 | 10,10 | 0,713 | | 612,71 | 29,95 | 0,483 | | 672,17 | 30,05 | 0,292 |
| 472,83 | 15,02 | 0,722 | | 612,92 | 35,08 | 0,515 | | 672,39 | 34,98 | 0,349 |
| 472,86 | 20,03 | 0,729 | | 613,05 | 39,95 | 0,537 | | 672,58 | 40,09 | 0,395 |
| 472,89 | 24,98 | 0,737 | | 613,10 | 45,10 | 0,555 | | 672,71 | 44,97 | 0,428 |
| 472,90 | 30,02 | 0,744 | | 613,00 | 50,03 | 0,572 | | 672,82 | 49,93 | 0,457 |
| 472,93 | 35,2 | 0,750 | | 622,94 | 10,66 | 0,071 | | | | |
| 472,94 | 40,01 | 0,756 | | 622,37 | 13,61 | 0,099 | | | | |

Tab. 8.3-10: 70 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | 522,75 | 9,96 | 0,544 | | 612,96 | 50,05 | 0,543 |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 522,86 | 15,08 | 0,574 | | 622,80 | 10,29 | 0,088 |
| | | | | 522,94 | 20,03 | 0,596 | | 622,84 | 12,16 | 0,112 |
| 322,97 | 1,00 | 0,839 | | 522,99 | 25,04 | 0,613 | | 622,57 | 15,08 | 0,162 |
| 322,99 | 5,06 | 0,842 | | 523,03 | 30,10 | 0,628 | | 622,65 | 17,07 | 0,211 |
| 323,01 | 10,02 | 0,846 | | 523,06 | 35,02 | 0,640 | | 622,91 | 20,00 | 0,279 |
| 323,02 | 15,05 | 0,849 | | 523,09 | 39,98 | 0,651 | | 622,85 | 22,01 | 0,324 |
| 323,03 | 20,06 | 0,852 | | 523,10 | 45,08 | 0,661 | | 623,08 | 24,99 | 0,369 |
| 323,04 | 25,07 | 0,856 | | 523,10 | 50,09 | 0,670 | | 623,39 | 28,03 | 0,404 |
| 323,05 | 29,98 | 0,859 | | 573,01 | 5,18 | 0,044 | | 623,50 | 30,06 | 0,421 |
| 323,06 | 35,02 | 0,862 | | 572,17 | 9,13 | 0,093 | | 623,65 | 32,99 | 0,443 |
| 323,06 | 40,05 | 0,865 | | 571,49 | 10,05 | 0,137 | | 623,72 | 35,02 | 0,458 |
| 323,06 | 45,00 | 0,867 | | 572,22 | 12,11 | 0,276 | | 623,83 | 39,98 | 0,486 |
| 323,07 | 50,06 | 0,871 | | 573,17 | 14,97 | 0,387 | | 623,91 | 45,10 | 0,509 |
| 373,00 | 1,09 | 0,785 | | 573,35 | 16,95 | 0,424 | | 623,99 | 50,07 | 0,527 |
| 373,01 | 4,99 | 0,790 | | 573,14 | 20,02 | 0,464 | | 633,08 | 10,05 | 0,082 |
| 373,03 | 10,02 | 0,795 | | 572,94 | 25,03 | 0,504 | | 632,95 | 12,08 | 0,106 |
| 373,04 | 15,00 | 0,800 | | 572,76 | 30,2 | 0,533 | | 632,38 | 15,03 | 0,148 |
| 373,06 | 20,07 | 0,804 | | 572,68 | 35,13 | 0,555 | | 632,59 | 17,03 | 0,185 |
| 373,07 | 25,00 | 0,808 | | 572,65 | 40,19 | 0,573 | | 632,80 | 20,02 | 0,248 |
| 373,08 | 30,04 | 0,813 | | 572,67 | 45,13 | 0,588 | | 633,07 | 22,94 | 0,308 |
| 373,09 | 35,01 | 0,817 | | 572,74 | 50,17 | 0,601 | | 632,97 | 25,01 | 0,343 |
| 373,09 | 40,03 | 0,820 | | 592,93 | 7,32 | 0,063 | | 633,10 | 30,14 | 0,400 |
| 373,09 | 45,05 | 0,824 | | 592,07 | 9,55 | 0,090 | | 633,40 | 35,00 | 0,435 |
| 373,09 | 50,02 | 0,828 | | 592,53 | 10,14 | 0,099 | | 633,55 | 39,99 | 0,466 |
| 422,98 | 1,09 | 0,716 | | 592,41 | 13,01 | 0,179 | | 633,74 | 45,01 | 0,491 |
| 423,02 | 5,07 | 0,723 | | 592,46 | 15,00 | 0,271 | | 633,84 | 50,03 | 0,511 |
| 423,04 | 9,99 | 0,731 | | 592,91 | 17,03 | 0,341 | | 653,07 | 10,04 | 0,076 |
| 423,07 | 15,02 | 0,738 | | 592,42 | 19,98 | 0,400 | | 653,03 | 15,03 | 0,133 |
| 423,09 | 19,98 | 0,745 | | 592,76 | 25,12 | 0,458 | | 652,90 | 17,10 | 0,162 |
| 423,11 | 25,03 | 0,751 | | 592,77 | 30,04 | 0,492 | | 652,71 | 20,07 | 0,209 |
| 423,12 | 30,00 | 0,757 | | 592,87 | 35,07 | 0,518 | | 652,56 | 25,02 | 0,290 |
| 423,13 | 35,08 | 0,763 | | 592,93 | 40,06 | 0,538 | | 652,66 | 30,05 | 0,358 |
| 423,14 | 39,95 | 0,768 | | 592,99 | 45,02 | 0,556 | | 652,76 | 35,01 | 0,402 |
| 423,15 | 45,07 | 0,773 | | 593,04 | 50,07 | 0,571 | | 652,84 | 40,04 | 0,435 |
| 423,16 | 50,11 | 0,778 | | 612,88 | 8,22 | 0,069 | | 652,94 | 45,03 | 0,462 |
| 472,85 | 5,04 | 0,631 | | 612,71 | 10,12 | 0,091 | | 653,00 | 50,08 | 0,485 |
| 472,91 | 10,00 | 0,647 | | 612,37 | 13,27 | 0,143 | | 673,06 | 10,10 | 0,073 |
| 472,96 | 15,02 | 0,660 | | 612,41 | 15,08 | 0,187 | | 673,14 | 15,07 | 0,123 |
| 473,00 | 20,08 | 0,671 | | 612,62 | 18,02 | 0,270 | | 672,95 | 20,07 | 0,185 |
| 473,03 | 24,99 | 0,681 | | 612,84 | 20,03 | 0,320 | | 672,79 | 25,01 | 0,252 |
| 473,07 | 29,98 | 0,689 | | 613,02 | 22,04 | 0,356 | | 672,77 | 30,08 | 0,313 |
| 473,08 | 35,06 | 0,698 | | 613,01 | 24,97 | 0,396 | | 672,78 | 35,10 | 0,362 |
| 473,10 | 40,04 | 0,705 | | 613,14 | 30,00 | 0,445 | | 672,86 | 40,02 | 0,399 |
| 473,11 | 45,04 | 0,712 | | 613,04 | 35,03 | 0,478 | | 672,95 | 44,96 | 0,429 |
| 473,12 | 50,01 | 0,719 | | 612,96 | 40,09 | 0,504 | | 673,00 | 49,94 | 0,455 |
| 522,42 | 7,32 | 0,517 | | 612,95 | 44,97 | 0,525 | | | | |

Tab. 8.3-11: 90 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 523,01 | 20,03 | 0,537 | | 623,03 | 10,02 | 0,132 |
| | | | | 523,08 | 25,05 | 0,559 | | 622,91 | 13,11 | 0,197 |
| | | | | 523,12 | 30,21 | 0,577 | | 622,80 | 15,06 | 0,242 |
| 323,00 | 1,00 | 0,786 | | 523,15 | 35,07 | 0,592 | | 622,75 | 17,01 | 0,286 |
| 323,01 | 5,02 | 0,790 | | 523,16 | 40,25 | 0,606 | | 622,89 | 20,13 | 0,339 |
| 323,03 | 9,93 | 0,795 | | 523,16 | 45,06 | 0,616 | | 623,03 | 23,06 | 0,377 |
| 323,04 | 15,05 | 0,800 | | 523,17 | 50,11 | 0,627 | | 623,30 | 25,03 | 0,400 |
| 323,05 | 20,05 | 0,804 | | 573,03 | 5,00 | 0,061 | | 623,23 | 30,27 | 0,442 |
| 323,06 | 25,13 | 0,808 | | 572,78 | 7,10 | 0,099 | | 622,96 | 35,05 | 0,472 |
| 323,07 | 30,18 | 0,812 | | 572,37 | 10,07 | 0,208 | | 622,96 | 40,14 | 0,496 |
| 323,07 | 34,92 | 0,816 | | 572,43 | 12,01 | 0,291 | | 623,01 | 45,11 | 0,516 |
| 323,08 | 39,98 | 0,819 | | 572,84 | 13,07 | 0,326 | | 623,06 | 50,28 | 0,534 |
| 323,09 | 45,01 | 0,823 | | 573,26 | 15,02 | 0,374 | | 632,95 | 5,06 | 0,052 |
| 323,09 | 50,01 | 0,826 | | 573,00 | 16,99 | 0,406 | | 633,01 | 8,01 | 0,093 |
| 372,99 | 1,06 | 0,722 | | 572,90 | 20,06 | 0,442 | | 633,00 | 10,06 | 0,127 |
| 373,01 | 5,02 | 0,728 | | 572,95 | 24,99 | 0,482 | | 632,92 | 15,12 | 0,227 |
| 373,03 | 10,08 | 0,735 | | 573,02 | 30,05 | 0,510 | | 632,86 | 17,98 | 0,283 |
| 373,05 | 15,07 | 0,742 | | 573,04 | 35,06 | 0,532 | | 632,85 | 20,06 | 0,318 |
| 373,07 | 20,12 | 0,748 | | 573,06 | 40,01 | 0,549 | | 632,86 | 23,10 | 0,360 |
| 373,09 | 25,08 | 0,753 | | 573,08 | 45,11 | 0,564 | | 632,88 | 25,04 | 0,382 |
| 373,10 | 29,99 | 0,759 | | 573,10 | 50,11 | 0,578 | | 632,92 | 30,03 | 0,425 |
| 373,10 | 35,18 | 0,764 | | 593,04 | 5,01 | 0,057 | | 632,99 | 35,08 | 0,458 |
| 373,11 | 40,00 | 0,769 | | 593,06 | 7,00 | 0,090 | | 633,03 | 40,24 | 0,484 |
| 373,11 | 44,90 | 0,773 | | 592,81 | 10,02 | 0,158 | | 633,04 | 44,99 | 0,505 |
| 373,11 | 50,06 | 0,778 | | 592,67 | 12,01 | 0,223 | | 633,06 | 50,04 | 0,522 |
| 422,86 | 1,33 | 0,647 | | 592,98 | 15,01 | 0,312 | | 653,01 | 5,05 | 0,049 |
| 422,99 | 4,98 | 0,658 | | 593,21 | 17,04 | 0,356 | | 653,08 | 10,11 | 0,117 |
| 423,03 | 10,04 | 0,670 | | 593,17 | 20,01 | 0,400 | | 653,07 | 13,12 | 0,165 |
| 423,06 | 15,21 | 0,680 | | 593,07 | 23,03 | 0,433 | | 653,04 | 15,08 | 0,200 |
| 423,08 | 20,25 | 0,689 | | 593,02 | 25,05 | 0,450 | | 653,00 | 18,07 | 0,252 |
| 423,10 | 25,07 | 0,697 | | 593,01 | 29,99 | 0,484 | | 652,96 | 19,99 | 0,283 |
| 423,12 | 30,06 | 0,704 | | 593,04 | 35,05 | 0,510 | | 652,94 | 25,02 | 0,350 |
| 423,12 | 34,98 | 0,712 | | 593,06 | 40,00 | 0,530 | | 652,86 | 30,02 | 0,398 |
| 423,13 | 40,01 | 0,719 | | 593,07 | 44,98 | 0,547 | | 652,93 | 35,00 | 0,432 |
| 423,14 | 44,89 | 0,725 | | 593,10 | 50,09 | 0,562 | | 652,92 | 40,07 | 0,460 |
| 423,14 | 50,16 | 0,731 | | 613,04 | 5,08 | 0,055 | | 652,97 | 45,02 | 0,483 |
| 472,76 | 3,72 | 0,551 | | 613,06 | 8,08 | 0,101 | | 652,99 | 50,16 | 0,503 |
| 472,81 | 5,03 | 0,560 | | 612,97 | 10,16 | 0,141 | | 673,01 | 5,11 | 0,048 |
| 472,94 | 10,02 | 0,586 | | 612,79 | 12,02 | 0,185 | | 673,09 | 10,03 | 0,107 |
| 472,99 | 15,05 | 0,605 | | 612,71 | 14,99 | 0,259 | | 673,10 | 13,06 | 0,150 |
| 473,04 | 20,08 | 0,621 | | 612,78 | 17,06 | 0,307 | | 673,10 | 15,06 | 0,180 |
| 473,07 | 25,08 | 0,634 | | 613,00 | 20,01 | 0,357 | | 673,07 | 18,04 | 0,225 |
| 473,09 | 29,97 | 0,645 | | 613,18 | 23,01 | 0,395 | | 673,04 | 20,07 | 0,255 |
| 473,10 | 35,09 | 0,656 | | 613,06 | 25,03 | 0,416 | | 673,03 | 23,02 | 0,294 |
| 473,11 | 40,12 | 0,665 | | 612,92 | 30,12 | 0,456 | | 673,01 | 25,00 | 0,318 |
| 473,12 | 45,13 | 0,673 | | 612,97 | 35,09 | 0,484 | | 673,00 | 30,11 | 0,368 |
| 473,12 | 50,17 | 0,680 | | 613,03 | 40,03 | 0,507 | | 673,02 | 35,06 | 0,405 |
| 522,61 | 7,17 | 0,385 | | 613,07 | 45,11 | 0,526 | | 673,04 | 40,11 | 0,435 |
| 523,03 | 10,05 | 0,457 | | 613,10 | 50,02 | 0,543 | | 673,09 | 45,09 | 0,459 |
| 522,97 | 15,00 | 0,506 | | 623,00 | 5,10 | 0,054 | | 673,08 | 50,11 | 0,480 |

Tab. 8.3-12: 100 % (g g⁻¹) Aceton.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 523,24 | 15,04 | 0,507 | | 622,83 | 15,13 | 0,303 |
| | | | | 522,86 | 20,26 | 0,539 | | 622,87 | 18,02 | 0,351 |
| | | | | 522,72 | 25,13 | 0,560 | | 622,90 | 20,12 | 0,379 |
| 323,00 | 1,01 | 0,752 | | 522,69 | 30,10 | 0,577 | | 622,95 | 25,09 | 0,427 |
| 323,01 | 5,00 | 0,757 | | 522,73 | 35,06 | 0,592 | | 623,00 | 30,04 | 0,460 |
| 323,02 | 10,05 | 0,762 | | 522,80 | 40,10 | 0,604 | | 623,00 | 35,11 | 0,486 |
| 323,03 | 15,01 | 0,768 | | 522,90 | 45,10 | 0,615 | | 623,02 | 40,14 | 0,507 |
| 323,05 | 20,02 | 0,773 | | 522,97 | 50,18 | 0,625 | | 623,04 | 45,11 | 0,525 |
| 323,06 | 25,03 | 0,778 | | 572,94 | 5,01 | 0,083 | | 623,06 | 50,13 | 0,541 |
| 323,06 | 30,06 | 0,782 | | 572,71 | 7,05 | 0,145 | | 633,00 | 5,02 | 0,065 |
| 323,07 | 34,94 | 0,786 | | 572,63 | 8,81 | 0,231 | | 633,02 | 7,01 | 0,101 |
| 323,07 | 40,09 | 0,790 | | 572,89 | 10,08 | 0,281 | | 633,01 | 10,17 | 0,171 |
| 323,07 | 45,13 | 0,794 | | 573,32 | 13,04 | 0,365 | | 632,90 | 13,09 | 0,242 |
| 323,08 | 50,17 | 0,798 | | 573,19 | 15,02 | 0,399 | | 632,85 | 15,17 | 0,287 |
| 372,99 | 1,04 | 0,690 | | 572,98 | 20,02 | 0,453 | | 632,88 | 18,02 | 0,335 |
| 373,01 | 5,04 | 0,698 | | 573,00 | 25,08 | 0,487 | | 632,91 | 20,09 | 0,364 |
| 373,03 | 10,10 | 0,707 | | 573,05 | 30,07 | 0,513 | | 632,96 | 25,12 | 0,414 |
| 373,05 | 14,99 | 0,714 | | 573,07 | 35,11 | 0,533 | | 633,00 | 30,06 | 0,448 |
| 373,07 | 20,10 | 0,721 | | 573,10 | 40,10 | 0,549 | | 632,99 | 35,03 | 0,475 |
| 373,08 | 25,22 | 0,728 | | 573,10 | 45,12 | 0,563 | | 633,02 | 40,09 | 0,498 |
| 373,09 | 30,05 | 0,734 | | 573,10 | 50,14 | 0,576 | | 633,04 | 45,18 | 0,516 |
| 373,10 | 35,00 | 0,740 | | 593,00 | 5,04 | 0,075 | | 633,05 | 50,04 | 0,532 |
| 373,10 | 40,08 | 0,745 | | 592,84 | 8,07 | 0,157 | | 652,98 | 5,05 | 0,062 |
| 373,11 | 45,02 | 0,750 | | 592,76 | 10,01 | 0,227 | | 652,98 | 8,09 | 0,113 |
| 373,11 | 49,93 | 0,755 | | 592,92 | 12,06 | 0,296 | | 653,01 | 10,07 | 0,153 |
| 422,70 | 2,83 | 0,619 | | 593,14 | 15,06 | 0,363 | | 652,99 | 13,05 | 0,214 |
| 422,88 | 5,02 | 0,628 | | 593,00 | 20,08 | 0,424 | | 652,95 | 15,05 | 0,254 |
| 422,93 | 9,93 | 0,642 | | 592,96 | 25,12 | 0,464 | | 652,95 | 18,06 | 0,305 |
| 422,96 | 15,18 | 0,655 | | 593,01 | 35,05 | 0,515 | | 652,95 | 20,07 | 0,333 |
| 423,00 | 19,99 | 0,665 | | 593,05 | 40,25 | 0,534 | | 652,98 | 25,08 | 0,387 |
| 423,01 | 25,20 | 0,675 | | 593,08 | 45,00 | 0,550 | | 653,01 | 30,08 | 0,424 |
| 423,02 | 30,10 | 0,683 | | 593,09 | 50,19 | 0,564 | | 653,04 | 35,07 | 0,454 |
| 423,04 | 34,89 | 0,691 | | 612,99 | 5,05 | 0,070 | | 653,07 | 40,22 | 0,479 |
| 423,04 | 45,00 | 0,705 | | 612,98 | 8,06 | 0,140 | | 653,09 | 45,15 | 0,498 |
| 423,04 | 50,17 | 0,711 | | 612,85 | 10,17 | 0,198 | | 653,10 | 50,08 | 0,515 |
| 472,83 | 3,03 | 0,512 | | 612,80 | 13,08 | 0,282 | | 673,00 | 5,04 | 0,058 |
| 472,93 | 5,09 | 0,532 | | 612,80 | 15,04 | 0,324 | | 673,04 | 8,09 | 0,106 |
| 473,03 | 10,07 | 0,564 | | 612,85 | 18,00 | 0,372 | | 673,06 | 10,06 | 0,140 |
| 473,11 | 15,07 | 0,585 | | 612,89 | 20,17 | 0,396 | | 673,04 | 13,04 | 0,193 |
| 473,17 | 20,12 | 0,602 | | 612,94 | 25,07 | 0,438 | | 673,01 | 15,06 | 0,229 |
| 473,19 | 25,05 | 0,616 | | 612,98 | 30,12 | 0,471 | | 673,00 | 18,05 | 0,277 |
| 473,21 | 30,03 | 0,629 | | 613,02 | 34,99 | 0,495 | | 672,97 | 20,10 | 0,306 |
| 473,21 | 35,17 | 0,639 | | 613,03 | 40,11 | 0,516 | | 672,95 | 25,09 | 0,360 |
| 473,22 | 40,25 | 0,649 | | 613,05 | 45,12 | 0,532 | | 672,97 | 30,16 | 0,401 |
| 473,22 | 45,15 | 0,658 | | 613,06 | 50,18 | 0,549 | | 673,01 | 35,03 | 0,432 |
| 473,22 | 50,16 | 0,666 | | 623,00 | 5,04 | 0,067 | | 673,05 | 40,06 | 0,457 |
| 522,65 | 7,11 | 0,404 | | 623,01 | 8,13 | 0,131 | | 673,07 | 45,2 | 0,477 |
| 523,34 | 10,15 | 0,458 | | 622,93 | 10,08 | 0,180 | | 673,07 | 50,11 | 0,496 |
| 523,38 | 13,01 | 0,490 | | 622,84 | 12,99 | 0,255 | | | | |

8.3.3 Glycerin - Wasser

Tab. 8.3-13: 10 % (g g⁻¹) Glycerin in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 422,98 | 1,02 | 0,935 | | 523,08 | 15,01 | 0,833 |
| | | | | 423,00 | 5,21 | 0,938 | | 523,10 | 20,09 | 0,837 |
| | | | | 423,02 | 9,98 | 0,940 | | 523,11 | 25,08 | 0,842 |
| 322,99 | 1,04 | 1,005 | | 423,03 | 15,15 | 0,943 | | 523,12 | 30,05 | 0,847 |
| 323,00 | 5,04 | 1,007 | | 423,04 | 20,14 | 0,946 | | 523,13 | 35,03 | 0,851 |
| 323,00 | 10,05 | 1,009 | | 423,05 | 25,09 | 0,948 | | 523,13 | 40,00 | 0,855 |
| 323,01 | 15,04 | 1,011 | | 423,05 | 30,08 | 0,951 | | 523,14 | 45,18 | 0,859 |
| 323,02 | 20,18 | 1,013 | | 423,06 | 35,11 | 0,953 | | 523,14 | 50,03 | 0,863 |
| 323,02 | 25,00 | 1,015 | | 423,06 | 40,01 | 0,956 | | 573,07 | 9,09 | 0,732 |
| 323,02 | 30,13 | 1,017 | | 423,06 | 45,06 | 0,958 | | 573,05 | 10,18 | 0,734 |
| 323,02 | 35,07 | 1,019 | | 423,07 | 50,19 | 0,960 | | 573,09 | 15,11 | 0,744 |
| 323,02 | 40,09 | 1,021 | | 473,01 | 1,58 | 0,895 | | 573,09 | 19,92 | 0,753 |
| 323,02 | 45,15 | 1,023 | | 473,02 | 2,18 | 0,896 | | 573,13 | 25,06 | 0,761 |
| 323,01 | 50,18 | 1,025 | | 473,03 | 5,03 | 0,899 | | 573,17 | 30,18 | 0,769 |
| 373,00 | 0,98 | 0,978 | | 473,05 | 10,14 | 0,904 | | 573,19 | 40,09 | 0,782 |
| 373,01 | 5,04 | 0,980 | | 473,06 | 14,98 | 0,908 | | 573,19 | 45,03 | 0,788 |
| 373,01 | 9,98 | 0,982 | | 473,08 | 20,06 | 0,912 | | 573,22 | 50,02 | 0,793 |
| 373,02 | 15,03 | 0,984 | | 473,09 | 24,99 | 0,915 | | 602,99 | 15,04 | 0,657 |
| 373,02 | 19,97 | 0,986 | | 473,09 | 30,04 | 0,919 | | 603,12 | 20,06 | 0,677 |
| 373,02 | 25,07 | 0,988 | | 473,09 | 35,11 | 0,924 | | 603,14 | 25,13 | 0,690 |
| 373,02 | 29,93 | 0,991 | | 473,09 | 40,06 | 0,928 | | 603,18 | 30,06 | 0,702 |
| 373,02 | 34,97 | 0,993 | | 473,10 | 45,03 | 0,931 | | 603,19 | 35,05 | 0,712 |
| 373,02 | 40,00 | 0,995 | | 473,10 | 49,98 | 0,934 | | 603,23 | 40,14 | 0,721 |
| 373,01 | 45,04 | 0,997 | | 523,04 | 5,49 | 0,823 | | 603,27 | 45,02 | 0,730 |
| 373,01 | 50,00 | 0,999 | | 523,06 | 10,33 | 0,828 | | 603,29 | 50,13 | 0,738 |

Tab. 8.3-14: 30 % (g g⁻¹) Glycerin in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 373,04 | 40,22 | 1,040 | | 473,02 | 39,98 | 0,952 |
| | | | | 373,04 | 44,92 | 1,042 | | 473,03 | 44,95 | 0,955 |
| | | | | 373,04 | 49,96 | 1,044 | | 473,03 | 50,11 | 0,958 |
| 323,00 | 1,06 | 1,055 | | 422,92 | 1,04 | 0,979 | | 522,80 | 5,07 | 0,873 |
| 323,01 | 5,02 | 1,056 | | 422,96 | 5,10 | 0,982 | | 522,84 | 9,99 | 0,878 |
| 323,01 | 10,02 | 1,059 | | 422,99 | 10,08 | 0,985 | | 522,87 | 15,11 | 0,883 |
| 323,01 | 15,04 | 1,060 | | 423,01 | 14,97 | 0,987 | | 522,88 | 19,99 | 0,887 |
| 323,02 | 20,14 | 1,062 | | 423,03 | 20,04 | 0,990 | | 522,89 | 24,98 | 0,892 |
| 323,02 | 25,06 | 1,064 | | 423,03 | 25,13 | 0,992 | | 522,90 | 30,12 | 0,896 |
| 323,02 | 30,15 | 1,066 | | 423,04 | 29,92 | 0,994 | | 522,90 | 34,9 | 0,900 |
| 323,02 | 35,01 | 1,068 | | 423,05 | 34,93 | 0,997 | | 522,91 | 40,08 | 0,904 |
| 323,02 | 39,98 | 1,070 | | 423,05 | 40,12 | 0,999 | | 522,92 | 44,95 | 0,908 |
| 323,00 | 45,00 | 1,072 | | 423,05 | 45,07 | 1,002 | | 522,92 | 50,04 | 0,912 |
| 323,00 | 50,06 | 1,074 | | 423,06 | 50,3 | 1,004 | | 572,55 | 9,01 | 0,794 |
| 372,99 | 1,10 | 1,024 | | 472,93 | 2,03 | 0,926 | | 572,56 | 10,05 | 0,796 |
| 373,00 | 5,08 | 1,025 | | 472,97 | 5,00 | 0,929 | | 572,62 | 15,14 | 0,804 |
| 373,01 | 10,09 | 1,027 | | 473,02 | 10,03 | 0,933 | | 572,66 | 20,08 | 0,811 |
| 373,02 | 14,98 | 1,030 | | 473,03 | 15,17 | 0,936 | | 572,68 | 25,13 | 0,818 |
| 373,02 | 19,95 | 1,032 | | 473,04 | 19,97 | 0,939 | | 572,69 | 30,12 | 0,825 |
| 373,03 | 24,97 | 1,034 | | 473,01 | 25,03 | 0,943 | | 572,69 | 34,91 | 0,831 |
| 373,03 | 29,88 | 1,036 | | 473,01 | 29,97 | 0,946 | | 572,71 | 40,11 | 0,837 |
| 373,03 | 35,06 | 1,038 | | 473,01 | 35,06 | 0,949 | | 572,72 | 45,03 | 0,842 |

| | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| 572,73 | 50,15 | 0,848 | | 621,28 | 25,00 | 0,723 | | 652,20 | 22,87 | 0,517 |
| 602,25 | 11,54 | 0,736 | | 621,34 | 30,07 | 0,735 | | 652,06 | 25,10 | 0,543 |
| 602,40 | 15,08 | 0,744 | | 621,38 | 35,10 | 0,742 | | 652,27 | 30,09 | 0,590 |
| 602,47 | 20,15 | 0,754 | | 621,40 | 39,98 | 0,753 | | 652,48 | 35,20 | 0,624 |
| 602,52 | 24,97 | 0,763 | | 621,43 | 45,11 | 0,760 | | 652,61 | 40,14 | 0,642 |
| 602,56 | 30,30 | 0,772 | | 621,45 | 50,11 | 0,767 | | 652,70 | 45,05 | 0,657 |
| 602,59 | 35,00 | 0,780 | | 642,98 | 22,05 | 0,623 | | 652,79 | 50,31 | 0,672 |
| 602,61 | 40,09 | 0,788 | | 643,09 | 25,21 | 0,636 | | 671,49 | 30,77 | 0,490 |
| 602,61 | 45,12 | 0,796 | | 643,21 | 30,22 | 0,659 | | 672,03 | 35,24 | 0,538 |
| 602,62 | 50,28 | 0,803 | | 643,30 | 35,07 | 0,676 | | 672,31 | 40,09 | 0,575 |
| 620,96 | 14,04 | 0,690 | | 643,38 | 40,30 | 0,692 | | 672,48 | 45,16 | 0,597 |
| 621,06 | 15,34 | 0,694 | | 643,42 | 45,07 | 0,703 | | 672,61 | 50,33 | 0,617 |
| 621,21 | 20,11 | 0,714 | | 643,47 | 50,19 | 0,713 | | | | |

Tab. 8.3-15: 50 % (g g⁻¹) Glycerin in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | 472,92 | 2,11 | 0,979 | | 602,62 | 35,03 | 0,851 |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 472,97 | 5,52 | 0,981 | | 602,61 | 40,02 | 0,858 |
| | | | | 473,01 | 10,27 | 0,985 | | 602,63 | 45,09 | 0,863 |
| 323,00 | 1,03 | 1,107 | | 473,03 | 15,06 | 0,988 | | 602,65 | 50,13 | 0,868 |
| 323,01 | 5,10 | 1,109 | | 473,04 | 20,14 | 0,992 | | 622,71 | 15,22 | 0,781 |
| 323,01 | 10,08 | 1,111 | | 473,05 | 25,14 | 0,995 | | 622,79 | 20,21 | 0,792 |
| 323,01 | 15,03 | 1,112 | | 473,06 | 30,11 | 0,998 | | 622,82 | 25,16 | 0,802 |
| 323,01 | 20,00 | 1,114 | | 473,07 | 35,13 | 1,001 | | 622,86 | 30,24 | 0,810 |
| 323,00 | 25,06 | 1,116 | | 473,07 | 40,08 | 1,004 | | 622,89 | 35,13 | 0,817 |
| 323,01 | 29,98 | 1,117 | | 473,07 | 45,02 | 1,007 | | 622,91 | 40,02 | 0,823 |
| 323,01 | 35,00 | 1,119 | | 473,07 | 50,05 | 1,010 | | 622,92 | 45,06 | 0,828 |
| 323,01 | 40,03 | 1,121 | | 522,70 | 5,07 | 0,931 | | 622,94 | 50,10 | 0,832 |
| 323,01 | 45,02 | 1,123 | | 522,77 | 10,27 | 0,936 | | 642,12 | 15,39 | 0,728 |
| 323,00 | 50,17 | 1,124 | | 522,81 | 15,01 | 0,941 | | 642,55 | 20,27 | 0,739 |
| 373,00 | 1,03 | 1,075 | | 522,84 | 20,01 | 0,945 | | 642,63 | 25,38 | 0,749 |
| 373,01 | 5,02 | 1,076 | | 522,85 | 24,97 | 0,949 | | 642,69 | 30,11 | 0,760 |
| 373,01 | 9,97 | 1,078 | | 522,84 | 30,00 | 0,953 | | 642,75 | 35,17 | 0,770 |
| 373,02 | 15,03 | 1,080 | | 522,86 | 35,03 | 0,957 | | 642,79 | 40,18 | 0,777 |
| 373,02 | 19,97 | 1,082 | | 522,87 | 40,03 | 0,961 | | 642,82 | 45,34 | 0,782 |
| 373,02 | 25,01 | 1,084 | | 522,88 | 44,97 | 0,964 | | 642,84 | 50,51 | 0,790 |
| 373,02 | 35,02 | 1,088 | | 522,88 | 49,96 | 0,968 | | 652,90 | 22,01 | 0,679 |
| 373,01 | 39,98 | 1,090 | | 571,80 | 6,27 | 0,860 | | 652,84 | 25,12 | 0,689 |
| 373,01 | 45,11 | 1,092 | | 572,57 | 10,03 | 0,866 | | 652,88 | 30,16 | 0,705 |
| 373,01 | 50,24 | 1,093 | | 572,62 | 15,01 | 0,873 | | 652,93 | 35,23 | 0,717 |
| 422,84 | 1,03 | 1,029 | | 572,66 | 20,04 | 0,879 | | 652,99 | 40,37 | 0,729 |
| 422,87 | 5,00 | 1,033 | | 572,68 | 24,99 | 0,885 | | 653,03 | 45,16 | 0,738 |
| 422,94 | 10,04 | 1,037 | | 572,68 | 30,00 | 0,891 | | 653,06 | 50,37 | 0,746 |
| 422,98 | 15,03 | 1,039 | | 572,70 | 35,00 | 0,897 | | 672,62 | 22,31 | 0,634 |
| 423,01 | 20,06 | 1,042 | | 572,71 | 39,98 | 0,902 | | 672,63 | 25,20 | 0,646 |
| 423,02 | 25,09 | 1,044 | | 572,72 | 44,99 | 0,906 | | 672,74 | 30,53 | 0,662 |
| 423,03 | 30,00 | 1,046 | | 572,72 | 49,98 | 0,911 | | 672,84 | 35,11 | 0,674 |
| 423,04 | 34,96 | 1,049 | | 602,24 | 10,11 | 0,812 | | 672,95 | 40,29 | 0,688 |
| 423,04 | 40,02 | 1,051 | | 602,47 | 15,27 | 0,822 | | 673,03 | 44,94 | 0,697 |
| 423,04 | 45,07 | 1,053 | | 602,53 | 20,00 | 0,830 | | 673,08 | 49,93 | 0,706 |
| 423,05 | 50,02 | 1,055 | | 602,57 | 25,01 | 0,837 | | | | |
| 472,55 | 1,21 | 0,974 | | 602,60 | 30,09 | 0,845 | | | | |

Tab. 8.3-16: 70 % (g g⁻¹) Glycerin in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | 472,87 | 2,54 | 1,030 | | 602,91 | 29,95 | 0,917 |
| | | | 472,93 | 5,09 | 1,032 | | 602,91 | 35,02 | 0,923 |
| | | | 472,96 | 10,01 | 1,035 | | 602,93 | 40,04 | 0,928 |
| 322,94 | 1,01 | 1,157 | 473,00 | 14,99 | 1,039 | | 602,95 | 44,85 | 0,933 |
| 322,94 | 5,00 | 1,159 | 473,02 | 20,07 | 1,042 | | 602,96 | 50,11 | 0,938 |
| 322,95 | 10,01 | 1,161 | 473,03 | 25,06 | 1,045 | | 622,77 | 10,21 | 0,860 |
| 322,96 | 15,00 | 1,163 | 473,05 | 30,12 | 1,047 | | 622,87 | 15,05 | 0,867 |
| 322,96 | 20,10 | 1,164 | 473,06 | 34,97 | 1,050 | | 622,92 | 20,11 | 0,874 |
| 322,96 | 25,03 | 1,166 | 473,06 | 40,07 | 1,053 | | 622,97 | 25,00 | 0,880 |
| 322,97 | 29,98 | 1,168 | 473,06 | 44,99 | 1,056 | | 623,01 | 30,02 | 0,886 |
| 322,98 | 35,00 | 1,169 | 473,07 | 50,02 | 1,058 | | 623,03 | 35,02 | 0,892 |
| 322,99 | 40,05 | 1,171 | 522,87 | 3,67 | 0,989 | | 623,05 | 39,98 | 0,897 |
| 323,00 | 44,99 | 1,172 | 522,92 | 5,00 | 0,991 | | 623,07 | 44,98 | 0,902 |
| 323,00 | 50,00 | 1,174 | 522,97 | 10,00 | 0,995 | | 623,09 | 49,98 | 0,906 |
| 372,93 | 1,06 | 1,123 | 523,00 | 15,06 | 0,999 | | 642,54 | 15,21 | 0,815 |
| 372,94 | 4,99 | 1,125 | 523,02 | 20,00 | 1,003 | | 642,69 | 20,22 | 0,823 |
| 372,95 | 10,05 | 1,127 | 523,03 | 25,09 | 1,007 | | 642,93 | 25,18 | 0,832 |
| 372,95 | 14,98 | 1,129 | 523,04 | 30,02 | 1,010 | | 642,99 | 30,36 | 0,839 |
| 372,96 | 20,03 | 1,131 | 523,05 | 34,98 | 1,014 | | 643,05 | 35,04 | 0,846 |
| 372,97 | 25,06 | 1,133 | 523,05 | 40,11 | 1,017 | | 643,12 | 40,27 | 0,852 |
| 372,97 | 30,06 | 1,135 | 523,05 | 44,97 | 1,020 | | 643,17 | 44,97 | 0,857 |
| 372,97 | 35,02 | 1,136 | 523,06 | 50,03 | 1,024 | | 643,23 | 50,19 | 0,863 |
| 372,97 | 40,07 | 1,138 | 572,94 | 6,02 | 0,930 | | 652,85 | 16,96 | 0,776 |
| 372,97 | 44,97 | 1,140 | 572,94 | 9,99 | 0,934 | | 652,88 | 20,11 | 0,783 |
| 372,98 | 50,01 | 1,142 | 572,97 | 14,99 | 0,940 | | 652,94 | 25,21 | 0,792 |
| 423,00 | 1,06 | 1,084 | 572,99 | 20,03 | 0,946 | | 653,00 | 30,00 | 0,801 |
| 423,01 | 5,02 | 1,086 | 573,01 | 25,03 | 0,951 | | 653,08 | 35,09 | 0,807 |
| 423,02 | 9,99 | 1,089 | 573,02 | 30,02 | 0,956 | | 653,15 | 39,97 | 0,814 |
| 423,02 | 15,06 | 1,091 | 573,03 | 35,00 | 0,960 | | 653,22 | 45,33 | 0,821 |
| 423,03 | 20,02 | 1,094 | 573,04 | 40,03 | 0,965 | | 653,32 | 49,75 | 0,825 |
| 423,04 | 25,04 | 1,096 | 573,05 | 45,02 | 0,969 | | 672,61 | 20,43 | 0,733 |
| 423,04 | 30,02 | 1,098 | 573,05 | 49,98 | 0,973 | | 672,69 | 25,16 | 0,745 |
| 423,04 | 34,96 | 1,100 | 602,61 | 7,49 | 0,890 | | 672,87 | 30,03 | 0,755 |
| 423,04 | 40,02 | 1,102 | 602,78 | 10,08 | 0,894 | | 672,99 | 35,10 | 0,765 |
| 423,04 | 45,00 | 1,104 | 602,84 | 15,03 | 0,901 | | 673,10 | 40,31 | 0,773 |
| 423,05 | 50,07 | 1,107 | 602,88 | 19,98 | 0,907 | | 673,22 | 44,80 | 0,778 |
| 472,76 | 1,03 | 1,028 | 602,91 | 24,99 | 0,912 | | 673,34 | 50,17 | 0,783 |

Tab. 8.3-17: 90 % (g g⁻¹) Glycerin in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | 472,66 | 2,15 | 1,098 | | 602,98 | 25,28 | 0,988 |
| | | | 472,67 | 5,08 | 1,100 | | 603,00 | 30,07 | 0,992 |
| | | | 472,68 | 10,16 | 1,104 | | 603,01 | 34,98 | 0,996 |
| 322,94 | 1,00 | 1,209 | 472,69 | 15,05 | 1,107 | | 603,03 | 40,09 | 1,000 |
| 322,94 | 5,00 | 1,210 | 472,70 | 20,08 | 1,110 | | 603,05 | 45,08 | 1,003 |
| 322,95 | 10,10 | 1,212 | 472,71 | 25,06 | 1,112 | | 603,05 | 50,21 | 1,006 |
| 322,96 | 15,03 | 1,214 | 472,71 | 30,01 | 1,115 | | 622,56 | 6,91 | 0,943 |
| 322,98 | 20,07 | 1,215 | 472,72 | 35,07 | 1,118 | | 622,35 | 10,00 | 0,947 |
| 323,00 | 25,03 | 1,217 | 472,72 | 40,06 | 1,121 | | 622,34 | 14,96 | 0,953 |
| 323,01 | 30,10 | 1,218 | 472,73 | 45,04 | 1,123 | | 622,39 | 20,08 | 0,959 |
| 323,01 | 35,13 | 1,220 | 472,73 | 50,14 | 1,126 | | 622,46 | 25,2 | 0,964 |
| 323,02 | 40,10 | 1,221 | 522,54 | 3,28 | 1,052 | | 622,54 | 30,06 | 0,968 |
| 323,02 | 45,37 | 1,223 | 522,56 | 5,00 | 1,053 | | 622,63 | 35,14 | 0,972 |
| 323,02 | 50,24 | 1,224 | 522,58 | 9,99 | 1,057 | | 622,73 | 40,28 | 0,976 |
| 372,74 | 1,00 | 1,173 | 522,60 | 15,00 | 1,061 | | 622,86 | 45,05 | 0,979 |
| 372,75 | 5,07 | 1,176 | 522,61 | 20,03 | 1,064 | | 622,93 | 50,04 | 0,981 |
| 372,76 | 9,98 | 1,178 | 522,62 | 25,01 | 1,067 | | 641,19 | 14,59 | 0,917 |
| 372,77 | 15,01 | 1,180 | 522,64 | 30,02 | 1,070 | | 641,64 | 20,28 | 0,924 |
| 372,79 | 20,07 | 1,182 | 522,64 | 35,06 | 1,074 | | 641,98 | 25,25 | 0,930 |
| 372,80 | 24,97 | 1,184 | 522,64 | 39,95 | 1,077 | | 642,23 | 30,31 | 0,936 |
| 372,81 | 30,08 | 1,186 | 522,65 | 45,05 | 1,080 | | 642,46 | 35,15 | 0,940 |
| 372,81 | 35,02 | 1,188 | 522,65 | 50,04 | 1,083 | | 642,67 | 40,01 | 0,946 |
| 372,82 | 40,16 | 1,189 | 572,76 | 4,27 | 0,997 | | 642,86 | 44,99 | 0,949 |
| 372,82 | 45,15 | 1,191 | 572,84 | 5,16 | 0,997 | | 643,03 | 50,66 | 0,954 |
| 372,83 | 50,07 | 1,193 | 572,94 | 10,12 | 1,002 | | 652,34 | 9,99 | 0,884 |
| 422,70 | 1,13 | 1,136 | 572,98 | 15,16 | 1,007 | | 652,30 | 15,22 | 0,893 |
| 422,71 | 5,20 | 1,138 | 573,02 | 20,07 | 1,011 | | 652,44 | 20,21 | 0,899 |
| 422,73 | 10,13 | 1,141 | 573,04 | 25,04 | 1,016 | | 652,68 | 30,14 | 0,910 |
| 422,74 | 15,02 | 1,143 | 573,06 | 30,00 | 1,020 | | 652,90 | 40,59 | 0,918 |
| 422,75 | 20,11 | 1,145 | 573,08 | 35,25 | 1,024 | | 653,14 | 50,3 | 0,923 |
| 422,76 | 25,12 | 1,148 | 573,08 | 39,99 | 1,027 | | 672,20 | 14,84 | 0,863 |
| 422,77 | 30,03 | 1,150 | 573,09 | 45,01 | 1,031 | | 672,07 | 20,66 | 0,872 |
| 422,78 | 35,00 | 1,152 | 573,10 | 50,55 | 1,035 | | 672,18 | 30,45 | 0,884 |
| 422,78 | 40,00 | 1,154 | 602,42 | 5,36 | 0,964 | | 672,45 | 42,32 | 0,893 |
| 422,79 | 45,25 | 1,156 | 602,86 | 10,22 | 0,971 | | 672,76 | 53,11 | 0,898 |
| 422,79 | 50,05 | 1,158 | 602,92 | 15,02 | 0,977 | | | | |
| 472,64 | 1,62 | 1,095 | 602,95 | 20,18 | 0,982 | | | | |

Tab. 8.3-18: 100 % (g g⁻¹) Glycerin.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | 472,92 | 4,97 | 1,129 | | 603,07 | 25,00 | 1,030 |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|--------|
| | | | | 472,93 | 10,02 | 1,132 | | 603,09 | 30,12 | 1,034 |
| | | | | 472,95 | 15,11 | 1,134 | | 603,10 | 35,22 | 1,038 |
| 323,00 | 1,03 | 1,235 | | 472,97 | 20,01 | 1,137 | | 603,11 | 40,10 | 1,042 |
| 323,00 | 5,00 | 1,237 | | 472,97 | 25,17 | 1,140 | | 603,12 | 45,00 | 1,046 |
| 323,01 | 10,00 | 1,238 | | 472,98 | 30,03 | 1,142 | | 603,13 | 50,10 | 1,050 |
| 323,01 | 15,03 | 1,240 | | 472,99 | 35,22 | 1,145 | | 622,47 | 3,82 | 0,9906 |
| 323,02 | 20,07 | 1,242 | | 472,99 | 40,03 | 1,147 | | 622,91 | 4,95 | 0,9925 |
| 323,02 | 25,04 | 1,243 | | 473,00 | 45,29 | 1,150 | | 622,88 | 10,02 | 0,9992 |
| 323,03 | 30,16 | 1,245 | | 473,01 | 50,24 | 1,152 | | 622,87 | 15,19 | 1,0056 |
| 323,03 | 35,03 | 1,246 | | 522,82 | 0,51 | 1,087 | | 622,91 | 20,15 | 1,0103 |
| 323,03 | 40,09 | 1,248 | | 522,83 | 1,00 | 1,087 | | 622,96 | 24,97 | 1,0141 |
| 323,03 | 45,02 | 1,249 | | 522,85 | 5,27 | 1,090 | | 623,00 | 30,06 | 1,0186 |
| 323,03 | 50,12 | 1,251 | | 522,86 | 10,18 | 1,094 | | 623,03 | 34,99 | 1,0217 |
| 372,93 | 1,00 | 1,203 | | 522,87 | 15,04 | 1,097 | | 623,06 | 39,92 | 1,0245 |
| 372,93 | 4,99 | 1,204 | | 522,89 | 20,23 | 1,101 | | 623,08 | 45,11 | 1,0280 |
| 372,94 | 10,12 | 1,206 | | 522,90 | 25,14 | 1,104 | | 623,12 | 50,17 | 1,0288 |
| 372,96 | 14,99 | 1,208 | | 522,91 | 30,2 | 1,107 | | 642,98 | 15,04 | 0,973 |
| 372,98 | 20,07 | 1,210 | | 522,92 | 35,18 | 1,110 | | 643,01 | 20,33 | 0,980 |
| 372,99 | 25,02 | 1,211 | | 522,92 | 40,25 | 1,113 | | 643,06 | 25,13 | 0,983 |
| 373,01 | 29,96 | 1,213 | | 522,92 | 44,99 | 1,115 | | 643,11 | 30,10 | 0,986 |
| 373,02 | 34,98 | 1,215 | | 522,93 | 50,10 | 1,118 | | 643,17 | 35,22 | 0,991 |
| 373,03 | 40,19 | 1,217 | | 572,45 | 1,00 | 1,037 | | 643,25 | 40,58 | 0,997 |
| 373,03 | 45,05 | 1,218 | | 572,76 | 5,09 | 1,041 | | 643,29 | 45,50 | 0,999 |
| 373,03 | 50,07 | 1,220 | | 572,84 | 10,00 | 1,045 | | 643,34 | 50,03 | 1,003 |
| 423,00 | 0,99 | 1,166 | | 572,91 | 15,08 | 1,049 | | 650,84 | 15,30 | 0,956 |
| 423,01 | 5,05 | 1,168 | | 572,95 | 20,04 | 1,053 | | 650,99 | 20,51 | 0,960 |
| 423,01 | 9,99 | 1,170 | | 572,99 | 25,16 | 1,057 | | 651,39 | 30,43 | 0,969 |
| 423,02 | 15,02 | 1,173 | | 573,02 | 30,28 | 1,061 | | 651,76 | 40,28 | 0,976 |
| 423,03 | 20,11 | 1,175 | | 573,04 | 35,03 | 1,064 | | 652,21 | 50,57 | 0,981 |
| 423,04 | 25,23 | 1,177 | | 573,07 | 45,20 | 1,072 | | 672,08 | 10,09 | 0,922 |
| 423,05 | 30,22 | 1,179 | | 573,08 | 50,02 | 1,075 | | 672,23 | 15,04 | 0,928 |
| 423,05 | 35,02 | 1,181 | | 602,88 | 2,00 | 1,005 | | 672,75 | 31,10 | 0,943 |
| 423,05 | 40,25 | 1,183 | | 602,95 | 5,06 | 1,009 | | 672,72 | 37,35 | 0,946 |
| 423,06 | 45,01 | 1,185 | | 602,98 | 10,12 | 1,016 | | 673,19 | 51,69 | 0,951 |
| 423,06 | 50,18 | 1,187 | | 603,02 | 14,92 | 1,021 | | | | |
| 472,90 | 1,00 | 1,126 | | 603,04 | 20,12 | 1,026 | | | | |

8.3.4 Essigsäure - Wasser

Tab. 8.3-18: 10 % (g g⁻¹) Essigsäure in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 473,06 | 15,01 | 0,875 | | 613,23 | 25,04 | 0,650 |
| | | | | 473,07 | 20,07 | 0,879 | | 613,30 | 29,96 | 0,666 |
| | | | | 473,09 | 25,09 | 0,882 | | 613,36 | 34,98 | 0,681 |
| 323,00 | 1,01 | 0,993 | | 473,10 | 30,06 | 0,886 | | 613,40 | 40,02 | 0,694 |
| 323,01 | 5,01 | 0,995 | | 473,11 | 35,06 | 0,889 | | 613,42 | 44,99 | 0,705 |
| 323,00 | 10,08 | 0,998 | | 473,11 | 40,09 | 0,893 | | 613,46 | 49,98 | 0,715 |
| 323,00 | 15,00 | 1,000 | | 473,12 | 45,09 | 0,896 | | 622,48 | 18,55 | 0,574 |
| 323,00 | 20,13 | 1,002 | | 473,11 | 50,00 | 0,899 | | 622,52 | 20,04 | 0,589 |
| 323,00 | 25,10 | 1,004 | | 523,02 | 5,04 | 0,799 | | 622,67 | 25,08 | 0,619 |
| 323,01 | 30,06 | 1,006 | | 523,05 | 10,00 | 0,806 | | 622,76 | 29,98 | 0,641 |
| 323,01 | 35,01 | 1,008 | | 523,00 | 15,08 | 0,811 | | 622,81 | 35,13 | 0,659 |
| 323,01 | 40,08 | 1,010 | | 523,04 | 20,10 | 0,817 | | 622,87 | 40,09 | 0,673 |
| 323,02 | 44,99 | 1,012 | | 523,07 | 25,04 | 0,822 | | 622,92 | 45,08 | 0,685 |
| 323,02 | 50,03 | 1,013 | | 523,09 | 30,02 | 0,827 | | 622,97 | 50,4 | 0,697 |
| 373,01 | 1,07 | 0,963 | | 523,10 | 35,00 | 0,832 | | 632,16 | 19,98 | 0,532 |
| 373,02 | 5,05 | 0,965 | | 523,11 | 40,02 | 0,837 | | 632,30 | 22,77 | 0,563 |
| 373,03 | 10,05 | 0,967 | | 523,12 | 45,03 | 0,841 | | 632,40 | 25,01 | 0,581 |
| 373,03 | 15,09 | 0,969 | | 523,13 | 50,13 | 0,846 | | 632,56 | 29,99 | 0,612 |
| 373,04 | 20,10 | 0,972 | | 573,00 | 9,99 | 0,711 | | 632,68 | 35,12 | 0,632 |
| 373,05 | 25,12 | 0,974 | | 573,05 | 15,01 | 0,723 | | 632,76 | 39,98 | 0,648 |
| 373,05 | 30,09 | 0,976 | | 573,10 | 20,06 | 0,733 | | 632,82 | 45,02 | 0,663 |
| 373,05 | 35,15 | 0,978 | | 573,15 | 25,00 | 0,742 | | 632,86 | 49,97 | 0,677 |
| 373,06 | 40,09 | 0,981 | | 573,10 | 29,99 | 0,751 | | 651,66 | 25,05 | 0,464 |
| 373,06 | 45,11 | 0,983 | | 573,14 | 35,08 | 0,759 | | 652,27 | 30,06 | 0,527 |
| 373,06 | 50,02 | 0,985 | | 573,17 | 40,08 | 0,766 | | 652,50 | 35,03 | 0,569 |
| 423,00 | 1,02 | 0,919 | | 573,21 | 44,99 | 0,772 | | 652,64 | 39,98 | 0,594 |
| 423,01 | 5,04 | 0,922 | | 573,22 | 50,03 | 0,779 | | 652,73 | 44,97 | 0,615 |
| 423,02 | 10,04 | 0,925 | | 593,10 | 12,93 | 0,663 | | 652,81 | 50,09 | 0,632 |
| 423,03 | 15,07 | 0,928 | | 593,10 | 15,01 | 0,674 | | 673,04 | 15,23 | 0,071 |
| 423,04 | 20,06 | 0,931 | | 593,15 | 20,07 | 0,689 | | 669,27 | 21,12 | 0,122 |
| 423,05 | 25,01 | 0,933 | | 593,21 | 25,00 | 0,701 | | 669,72 | 23,20 | 0,160 |
| 423,05 | 30,08 | 0,936 | | 593,25 | 29,98 | 0,713 | | 670,30 | 25,08 | 0,227 |
| 423,06 | 35,02 | 0,939 | | 593,29 | 34,97 | 0,723 | | 671,14 | 28,10 | 0,344 |
| 423,06 | 40,12 | 0,941 | | 593,31 | 40,11 | 0,732 | | 671,73 | 30,04 | 0,394 |
| 423,07 | 45,02 | 0,944 | | 593,33 | 45,07 | 0,741 | | 672,16 | 33,07 | 0,452 |
| 423,07 | 50,00 | 0,946 | | 593,34 | 49,98 | 0,749 | | 672,34 | 34,94 | 0,476 |
| 473,01 | 2,05 | 0,865 | | 613,10 | 16,53 | 0,606 | | 672,63 | 40,06 | 0,525 |
| 473,02 | 5,06 | 0,867 | | 613,10 | 17,98 | 0,618 | | 672,79 | 44,98 | 0,556 |
| 473,03 | 10,06 | 0,871 | | 613,14 | 20,07 | 0,630 | | 672,89 | 50,03 | 0,580 |

Tab. 8.3-18: 30 % (g g⁻¹) Essigsäure in Wasser.

| T / K | P / MPa | ρ / g mL ⁻¹ | | | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|-------|
| | | | | 472,98 | 25,01 | 0,885 | | 613,50 | 45,02 | 0,711 |
| | | | | 472,99 | 30,04 | 0,889 | | 613,52 | 50,02 | 0,723 |
| | | | | 473,00 | 35,16 | 0,893 | | 622,81 | 17,11 | 0,530 |
| 323,00 | 1,07 | 1,009 | | 473,00 | 40,19 | 0,897 | | 623,00 | 20,07 | 0,574 |
| 323,00 | 5,03 | 1,011 | | 473,01 | 44,99 | 0,901 | | 623,20 | 25,04 | 0,612 |
| 323,01 | 10,05 | 1,013 | | 473,01 | 50,10 | 0,904 | | 623,31 | 30,14 | 0,639 |
| 323,02 | 15,16 | 1,015 | | 522,75 | 5,12 | 0,798 | | 623,39 | 35,12 | 0,660 |
| 323,02 | 20,03 | 1,018 | | 522,77 | 10,01 | 0,806 | | 623,44 | 39,99 | 0,677 |
| 323,03 | 25,08 | 1,020 | | 522,81 | 15,04 | 0,813 | | 623,49 | 45,05 | 0,691 |
| 323,03 | 30,11 | 1,022 | | 522,84 | 20,05 | 0,820 | | 623,50 | 50,02 | 0,704 |
| 323,03 | 35,09 | 1,024 | | 522,87 | 25,10 | 0,826 | | 631,65 | 18,13 | 0,478 |
| 323,04 | 40,00 | 1,026 | | 522,89 | 30,10 | 0,832 | | 631,70 | 18,17 | 0,479 |
| 323,04 | 45,02 | 1,028 | | 522,90 | 35,02 | 0,838 | | 632,01 | 20,05 | 0,516 |
| 323,04 | 49,98 | 1,030 | | 522,91 | 40,06 | 0,844 | | 632,41 | 24,98 | 0,574 |
| 372,99 | 1,03 | 0,975 | | 522,92 | 45,09 | 0,849 | | 632,60 | 30,01 | 0,609 |
| 373,00 | 5,03 | 0,978 | | 522,93 | 50,08 | 0,854 | | 632,71 | 34,93 | 0,633 |
| 373,01 | 10,09 | 0,981 | | 572,92 | 10,01 | 0,703 | | 632,77 | 39,82 | 0,654 |
| 373,02 | 15,03 | 0,983 | | 573,01 | 15,06 | 0,717 | | 632,83 | 45,02 | 0,671 |
| 373,03 | 20,00 | 0,986 | | 573,10 | 20,04 | 0,729 | | 632,88 | 49,99 | 0,685 |
| 373,04 | 24,99 | 0,988 | | 573,15 | 25,00 | 0,741 | | 652,76 | 15,64 | 0,129 |
| 373,04 | 29,99 | 0,991 | | 573,19 | 29,99 | 0,751 | | 649,71 | 18,13 | 0,192 |
| 373,05 | 34,99 | 0,993 | | 573,22 | 35,08 | 0,760 | | 650,30 | 20,15 | 0,285 |
| 373,05 | 39,99 | 0,996 | | 573,22 | 40,06 | 0,769 | | 651,27 | 22,19 | 0,379 |
| 373,06 | 44,98 | 0,998 | | 573,21 | 44,99 | 0,777 | | 651,95 | 25,06 | 0,453 |
| 373,06 | 50,18 | 1,001 | | 573,21 | 50,23 | 0,785 | | 652,38 | 29,96 | 0,523 |
| 422,97 | 1,08 | 0,925 | | 593,06 | 13,03 | 0,653 | | 652,60 | 35,08 | 0,570 |
| 422,99 | 5,01 | 0,928 | | 593,08 | 14,98 | 0,664 | | 652,73 | 39,93 | 0,598 |
| 423,01 | 10,01 | 0,932 | | 593,17 | 19,97 | 0,682 | | 652,82 | 45,16 | 0,621 |
| 423,03 | 14,99 | 0,935 | | 593,25 | 24,98 | 0,698 | | 652,89 | 49,96 | 0,639 |
| 423,04 | 20,05 | 0,938 | | 593,23 | 29,99 | 0,714 | | 673,01 | 10,05 | 0,058 |
| 423,05 | 25,03 | 0,941 | | 593,27 | 34,99 | 0,726 | | 672,79 | 15,07 | 0,091 |
| 423,06 | 29,99 | 0,945 | | 593,29 | 39,97 | 0,737 | | 669,69 | 20,20 | 0,143 |
| 423,07 | 34,99 | 0,948 | | 593,31 | 45,07 | 0,747 | | 669,74 | 22,37 | 0,192 |
| 423,05 | 40,08 | 0,951 | | 593,33 | 50,06 | 0,756 | | 670,73 | 25,07 | 0,276 |
| 423,05 | 45,07 | 0,953 | | 613,06 | 15,09 | 0,572 | | 671,10 | 26,49 | 0,321 |
| 423,05 | 50,06 | 0,956 | | 613,14 | 16,99 | 0,595 | | 671,80 | 30,02 | 0,414 |
| 472,61 | 2,08 | 0,864 | | 613,25 | 20,05 | 0,618 | | 672,09 | 32,40 | 0,455 |
| 472,88 | 5,05 | 0,867 | | 613,37 | 25,06 | 0,645 | | 672,30 | 35,08 | 0,489 |
| 472,92 | 10,14 | 0,871 | | 613,40 | 30,15 | 0,668 | | 672,51 | 40,08 | 0,538 |
| 472,95 | 15,04 | 0,876 | | 613,44 | 35,03 | 0,684 | | 672,62 | 45,01 | 0,568 |
| 472,97 | 20,27 | 0,881 | | 613,49 | 40,05 | 0,698 | | 672,75 | 50,03 | 0,591 |

8.4 Versuchsergebnisse der Nitrilhydrolyse

8.4.1 In Wasser

Tab. 8.4-1: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 200 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 96,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 50 | 94,6 | 2,2 | 0 | 0 | 2,3 | 99,6 | 0 | 0 |
| 72 | 93,6 | 3,2 | 0 | 0 | 3,4 | 98,0 | 0,3 | 0 |
| 101 | 92,3 | 4,4 | 0 | 0 | 4,7 | 96,3 | 0,4 | 0 |
| 206 | 87,3 | 8,6 | 0,1 | 0 | 9,9 | 90,1 | 0,7 | 0 |
| 269 | 84,3 | 11,2 | 0,1 | 0 | 13,0 | 88,3 | 0,7 | 0 |

Tab. 8.4-2: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 250 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 83,9 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | | | |
| 101 | 74,9 | 8,7 | 0,3 | 0 | 10,7 | 96,7 | 1,99 | 0 |
| 195 | 69,0 | 14,0 | 0,6 | 0 | 17,8 | 93,9 | 3,13 | 0 |
| 326 | 62,9 | 19,2 | 1,0 | 0 | 25,0 | 91,8 | 4,27 | 0 |
| 390 | 60,6 | 21,2 | 1,2 | 0 | 27,7 | 90,9 | 4,84 | 0 |

Tab. 8.4-3: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 300 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 75,6 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | | | |
| 50 | 64,6 | 10,6 | 0,6 | 0 | 15 | 96 | 4 | 0 |
| 78 | 60,9 | 14,0 | 0,9 | 0 | 19 | 95 | 5 | 0 |
| 100 | 58,7 | 16,0 | 1,1 | 0 | 22 | 94 | 6 | 0 |
| 191 | 50,1 | 23,1 | 2,3 | 0,3 | 34 | 90 | 9 | 1,2 |
| 300 | 41,8 | 29,4 | 3,7 | 0,3 | 45 | 87 | 10 | 0,9 |
| 377 | 36,1 | 33,7 | 5,0 | 0,3 | 52 | 85 | 12 | 0,7 |

Tab. 8.4-4: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 350 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 62,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 48 | 47,1 | 13,3 | 2,1 | 0 | 38 | 88 | 14 | 0 |
| 99 | 39,1 | 19,4 | 3,6 | 0,2 | 48 | 84 | 16 | 1 |
| 288 | 26,6 | 27,4 | 6,0 | 0,5 | 65 | 77 | 17 | 1 |
| 389 | 20,7 | 31,1 | 7,3 | 0,9 | 73 | 75 | 18 | 2 |

Tab. 8.4-5: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 380 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 55,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 47 | 36,2 | 14,8 | 1,8 | 0,2 | 34 | 78 | 9 | 1 |
| 202 | 22,6 | 21,8 | 4,0 | 0,6 | 59 | 67 | 12 | 2 |
| 293 | 17,5 | 23,6 | 4,5 | 2,0 | 68 | 63 | 12 | 5 |
| 392 | 13,1 | 25,0 | 4,5 | 3,4 | 76 | 60 | 11 | 8 |
| 486 | 10,0 | 25,3 | 3,9 | 4,8 | 82 | 56 | 9 | 11 |

Tab. 8.4-6: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 400 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 20,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 10 | 16,3 | 2,7 | 0,4 | 0 | 20 | 88 | 10 | 1 |
| 25 | 12,8 | 5,9 | 1,1 | 0,3 | 37 | 78 | 14 | 4 |
| 50 | 8,8 | 7,9 | 1,8 | 1,3 | 57 | 68 | 15 | 11 |
| 130 | 4,4 | 8,8 | 2,2 | 4,4 | 79 | 55 | 13 | 27 |
| 203 | 3,2 | 8,0 | 2,0 | 5,8 | 84 | 46 | 12 | 34 |

Tab. 8.4-7: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit Wasser bei 450 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 13,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 10 | 9,0 | 3,0 | 0,5 | 0,4 | 31 | 76 | 13 | 10 |
| 25 | 3,1 | 4,1 | 1,1 | 3,3 | 76 | 41 | 11 | 34 |
| 49 | 1,0 | 1,9 | 0,5 | 6,4 | 92 | 16 | 4 | 54 |
| 127 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 8,8 | 100 | 1 | 0 | 68 |

8.4.2 Mit Schwefelsäure

Tab. 8.4-8: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 250 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 50,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 45 | 48,7 | 0,9 | 0,3 | 0 | 3 | 50 | 15 | 0 |
| 72 | 47,7 | 1,4 | 0,9 | 0 | 5 | 50 | 32 | 0 |
| 98 | 46,9 | 1,7 | 1,3 | 0 | 7 | 49 | 38 | 0 |
| 180 | 44,2 | 2,9 | 2,8 | 0 | 13 | 47 | 44 | 0 |
| 255 | 41,8 | 3,9 | 3,9 | 0 | 17 | 45 | 45 | 0 |
| 379 | 39,3 | 4,9 | 4,7 | 0 | 22 | 43 | 42 | 0 |

Tab. 8.4-9: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 300 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 39,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 47 | 34,0 | 3,0 | 2,7 | 0 | 15 | 51 | 46 | 0 |
| 76 | 30,7 | 4,4 | 4,0 | 0,3 | 23 | 48 | 43 | 3 |
| 100 | 28,5 | 5,3 | 4,7 | 0,7 | 28 | 47 | 41 | 6 |
| 193 | 23,3 | 7,1 | 6,0 | 2,4 | 41 | 43 | 36 | 14 |
| 280 | 20,3 | 8,0 | 6,6 | 3,9 | 49 | 41 | 33 | 20 |
| 384 | 17,5 | 8,8 | 7,2 | 5,6 | 56 | 39 | 30 | 25 |

Tab. 8.4-10: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 330 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 33,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 49 | 25,0 | 2,9 | 2,9 | 1,5 | 24 | 36 | 37 | 19 |
| 73 | 22,7 | 3,9 | 2,5 | 2,7 | 31 | 38 | 24 | 26 |
| 94 | 21,1 | 4,5 | 2,1 | 3,5 | 36 | 38 | 18 | 29 |
| 191 | 16,3 | 6,1 | 1,6 | 6,8 | 50 | 37 | 9 | 41 |
| 301 | 12,4 | 7,0 | 1,2 | 10,4 | 62 | 34 | 6 | 51 |
| 377 | 10,5 | 7,4 | 1,0 | 12,3 | 68 | 33 | 4 | 55 |

Tab. 8.4-11: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 350 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 28,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 62 | 21,0 | 3,0 | 1,1 | 3,2 | 47 | 41 | 15 | 44 |
| 85 | 18,6 | 3,6 | 0,8 | 4,8 | 54 | 37 | 8 | 49 |
| 101 | 16,8 | 4,0 | 0,7 | 6,1 | 58 | 34 | 6 | 53 |
| 174 | 12,5 | 4,6 | 0,5 | 9,7 | 69 | 29 | 3 | 61 |
| 308 | 8,3 | 4,7 | 0,4 | 13,9 | 79 | 23 | 2 | 69 |
| 384 | 6,7 | 4,4 | 0,4 | 15,7 | 83 | 20 | 2 | 72 |

Tab. 8.4-12: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 380 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 22,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 34 | 14,3 | 2,9 | 0,6 | 3,4 | 36 | 37 | 8 | 44 |
| 52 | 11,1 | 3,4 | 0,6 | 6,1 | 50 | 31 | 5 | 55 |
| 89 | 7,8 | 3,6 | 0,5 | 9,6 | 65 | 25 | 3 | 67 |
| 203 | 4,1 | 2,9 | 0,3 | 14,4 | 81 | 16 | 2 | 80 |
| 286 | 2,3 | 2,1 | 0,1 | 17,4 | 90 | 10 | 1 | 87 |
| 434 | 0 | 0,1 | 0 | 21,7 | 100 | 0 | 0 | 98 |

Tab. 8.4-13: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 400 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 8,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 14 | 2,8 | 1,4 | 0,6 | 3,2 | 66 | 26 | 12 | 61 |
| 26 | 1,5 | 1,0 | 0,4 | 5,0 | 81 | 16 | 5 | 76 |
| 46 | 0,8 | 0,6 | 0,1 | 6,4 | 91 | 8 | 2 | 87 |
| 84 | 0,2 | 0,2 | 0 | 7,4 | 97 | 3 | 0 | 94 |
| 180 | 0 | 0 | 0 | 7,8 | 100 | 0 | 0 | 96 |

Tab. 8.4-14: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ S | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 41,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 47 | 39,6 | 0,9 | 0,3 | 0 | 4 | 58 | 18 | 0 |
| 75 | 38,5 | 1,4 | 0,8 | 0 | 6 | 56 | 32 | 0 |
| 100 | 37,3 | 2,0 | 1,4 | 0 | 9 | 54 | 38 | 0 |
| 182 | 34,6 | 3,2 | 3,2 | 0 | 16 | 50 | 48 | 0 |
| 278 | 32,3 | 4,1 | 4,6 | 0 | 21 | 47 | 53 | 0 |
| 385 | 30,1 | 5,0 | 5,9 | 0 | 27 | 46 | 54 | 0 |
| 883 | 22,0 | 8,1 | 10,4 | 0 | 47 | 42 | 54 | 0 |

Tab. 8.4-15: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 40,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 59 | 33,5 | 3,1 | 3,4 | 0,1 | 17 | 45 | 50 | 2 |
| 101 | 30,5 | 4,2 | 4,6 | 0,5 | 26 | 43 | 46 | 5 |
| 190 | 24,3 | 6,6 | 6,4 | 2,1 | 40 | 41 | 40 | 13 |
| 363 | 16,6 | 8,9 | 7,1 | 5,4 | 59 | 37 | 30 | 23 |
| 558 | 11,2 | 10,3 | 7,0 | 8,5 | 72 | 35 | 24 | 29 |

Tab. 8.4-16: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 41,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 47 | 33,4 | 3,6 | 3,1 | 0,5 | 19 | 46 | 39 | 6 |
| 74 | 30,3 | 4,7 | 3,7 | 1,4 | 27 | 43 | 33 | 13 |
| 99 | 26,6 | 5,9 | 4,2 | 3,0 | 35 | 40 | 28 | 21 |
| 182 | 18,6 | 8,2 | 3,9 | 8,3 | 55 | 36 | 17 | 37 |
| 270 | 12,0 | 9,6 | 3,0 | 14,1 | 71 | 33 | 10 | 48 |
| 376 | 6,0 | 10,5 | 2,0 | 20,2 | 85 | 30 | 6 | 57 |
| 471 | 2,7 | 10,8 | 1,7 | 24 | 94 | 28 | 4 | 62 |

Tab. 8.4-17: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 350 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 38,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 48 | 26,2 | 4,3 | 1,7 | 4,6 | 35 | 35 | 14 | 37 |
| 95 | 16,7 | 6,3 | 1,7 | 12,2 | 59 | 29 | 8 | 56 |
| 186 | 10,2 | 6,3 | 0,6 | 19,4 | 75 | 22 | 2 | 69 |
| 267 | 6,8 | 5,7 | 0,5 | 23,9 | 83 | 18 | 1 | 76 |
| 379 | 3,7 | 3,7 | 0,3 | 28,1 | 91 | 11 | 1 | 81 |

Tab. 8.4-18: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 10 mmol Schwefelsäure bei 380 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 32,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 49 | 16,5 | 4,3 | 0,3 | 10,1 | 49 | 27 | 2 | 63 |
| 97 | 7,8 | 3,8 | 0,2 | 20 | 76 | 16 | 1 | 81 |
| 190 | 1,3 | 1,9 | 0,1 | 29 | 96 | 6 | 0 | 93 |
| 288 | 0,1 | 0,8 | 0 | 31,1 | 100 | 3 | 0 | 96 |
| 375 | 0 | 0,3 | 0 | 31,5 | 100 | 1 | 0 | 97 |

8.4.3 In Ammoniaklösungen

Tab. 8.4-19: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5 mmol Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 43,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | | | |
| 56 | 21,9 | 19,1 | 1,4 | 0,0 | 47 | 89 | 7 | 0 |
| 98 | 19,2 | 20,8 | 2,2 | 0,0 | 58 | 87 | 9 | 0 |
| 183 | 12,4 | 25,1 | 4,5 | 0,0 | 71 | 81 | 15 | 0 |
| 286 | 7,9 | 26,9 | 6,5 | 0,0 | 81 | 76 | 18 | 0 |
| 421 | 5,1 | 27,8 | 8,7 | 0,0 | 89 | 73 | 23 | 0 |
| 550 | 2,8 | 27,1 | 11,6 | 0,1 | 93 | 67 | 29 | 0 |
| 712 | 1,4 | 26,0 | 15,7 | 0,1 | 97 | 62 | 38 | 0 |

Tab. 8.4-20: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 50 mmol Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 40,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 49 | 8,0 | 29,5 | 1,6 | 0 | 80 | 92 | 5 | 0 |
| 74 | 6,5 | 30,5 | 2,4 | 0 | 84 | 90 | 7 | 0 |
| 102 | 5,2 | 30,5 | 3,4 | 0 | 87 | 87 | 10 | 0 |
| 191 | 2,7 | 29,7 | 6,6 | 0 | 93 | 79 | 18 | 0 |
| 296 | 1,4 | 28,1 | 9,6 | 0 | 96 | 72 | 25 | 0 |
| 379 | 0,9 | 26,3 | 12,1 | 0 | 98 | 67 | 31 | 0 |
| 539 | 0,3 | 23,2 | 16 | 0 | 99 | 58 | 40 | 0 |

Tab. 8.4-21: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 1,17 mol Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 33,3 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 46 | 0,3 | 27,9 | 4,6 | 0 | 99 | 80 | 14 | 0 |
| 73 | 0 | 26,0 | 7,3 | 0 | 100 | 74 | 22 | 0 |
| 100 | 0 | 24,8 | 9,6 | 0 | 100 | 70 | 29 | 0 |
| 172 | 0 | 20,4 | 14,4 | 0 | 100 | 57 | 43 | 0 |
| 292 | 0 | 17,3 | 17,2 | 0 | 100 | 48 | 52 | 0 |
| 447 | 0 | 12,2 | 20,5 | 0 | 100 | 32 | 61 | 0 |

Tab. 8.4-22: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5,88 mol Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 39,7 | 3,5 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 41 | 0 | 33,2 | 9,9 | 0 | 100 | 75 | 25 | 0 |
| 68 | 0 | 24,6 | 17,2 | 0 | 100 | 53 | 43 | 0 |
| 95 | 0 | 21,3 | 21,6 | 0 | 100 | 45 | 54 | 0 |
| 172 | 0 | 11,7 | 26,6 | 0 | 100 | 21 | 67 | 0 |
| 266 | 0 | 7,2 | 32,7 | 0 | 100 | 9 | 82 | 0 |
| 424 | 0 | 3,2 | 37,8 | 0 | 100 | 0 | 95 | 0 |
| 620 | 0 | 1,7 | 37,6 | 0 | 100 | 0 | 95 | 0 |

Tab. 8.4-23: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 25,5 | 2,3 | 0,6 | 0 | 0 | | | |
| 36 | 0 | 18,4 | 5,9 | 0 | 100 | 63 | 21 | 0 |
| 97 | 0 | 12,3 | 13,3 | 0 | 100 | 39 | 50 | 0 |
| 185 | 0 | 4,2 | 20,7 | 0 | 100 | 7 | 79 | 0 |
| 281 | 0 | 2,0 | 22,0 | 0 | 100 | 0 | 84 | 0 |
| 460 | 0 | 0,9 | 22,5 | 0 | 100 | 0 | 86 | 0 |

Tab. 8.4-24: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 319,2 | 16,5 | 10,3 | 0 | 0 | | | |
| 96 | 2,9 | 142 | 149 | 0 | 99 | 40 | 44 | 0 |
| 195 | 0 | 87,9 | 214 | 0 | 100 | 22 | 64 | 0 |
| 483 | 0 | 41,1 | 253 | 1,1 | 100 | 8 | 76 | 0 |
| 656 | 0 | 37,1 | 257 | 0,9 | 100 | 6 | 77 | 0 |

Tab. 8.4-25: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 605,6 | 47,9 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 39 | 194,5 | 351,7 | 45,1 | 0 | 68 | 74 | 11 | 0 |
| 96 | 75,7 | 349,7 | 135,8 | 0 | 88 | 57 | 26 | 0 |
| 183 | 18,6 | 274,4 | 255,6 | 0 | 97 | 39 | 44 | 0 |
| 472 | 0 | 131,5 | 441,0 | 0 | 100 | 14 | 73 | 0 |
| 669 | 0 | 84,9 | 472,2 | 0 | 100 | 6 | 78 | 0 |

Tab. 8.4-26: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 15 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 250 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 783,1 | 100,2 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 100 | 81,2 | 498,2 | 142,5 | 0 | 90 | 57 | 20 | 0 |
| 179 | 21,7 | 470,4 | 253,9 | 0 | 97 | 49 | 33 | 0 |
| 470 | 1,7 | 212,8 | 512,2 | 0 | 100 | 14 | 66 | 0 |
| 697 | 0 | 154,3 | 591,6 | 0 | 100 | 7 | 76 | 0 |

Tab. 8.4-27: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 50 mmol Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 38,7 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 48 | 8,5 | 26,8 | 2,8 | 0 | 78 | 88 | 9 | 0 |
| 75 | 6,1 | 27,2 | 4,7 | 0 | 84 | 83 | 15 | 0 |
| 90 | 5,4 | 27,3 | 5,6 | 0 | 86 | 81 | 17 | 0 |
| 186 | 2,0 | 24,9 | 11,1 | 0,2 | 95 | 67 | 30 | 0 |
| 279 | 0,8 | 21,6 | 15,4 | 0,5 | 98 | 56 | 41 | 1 |
| 372 | 0,3 | 18,2 | 18,3 | 0,8 | 99 | 47 | 48 | 2 |
| 552 | 0 | 13,5 | 21,6 | 1,7 | 100 | 34 | 56 | 4 |

Tab. 8.4-28: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 1,17 mol Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 33,4 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 49 | 0,2 | 25,0 | 7,0 | 0 | 99 | 71 | 21 | 0 |
| 73 | 0 | 22,9 | 10,5 | 0 | 100 | 64 | 31 | 0 |
| 107 | 0 | 20,9 | 13,4 | 0 | 100 | 58 | 40 | 0 |
| 202 | 0 | 15,2 | 17,2 | 0 | 100 | 41 | 52 | 0 |
| 282 | 0 | 11,2 | 19,4 | 0,1 | 100 | 29 | 58 | 0 |
| 469 | 0 | 5,7 | 22,1 | 0,3 | 100 | 13 | 66 | 1 |

Tab. 8.4-29: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5,88 mol Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 37,9 | 3,3 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 47 | 0 | 26,7 | 14,1 | 0 | 100 | 62 | 37 | 0 |
| 90 | 0 | 16,2 | 24,6 | 0 | 100 | 34 | 65 | 0 |
| 166 | 0 | 7,7 | 28,9 | 0 | 100 | 12 | 77 | 0 |
| 256 | 0 | 4,5 | 31,1 | 0 | 100 | 3 | 82 | 0 |
| 475 | 0 | 4,4 | 31,4 | 0 | 100 | 3 | 83 | 0 |

Tab. 8.4-30: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 23,2 | 2,1 | 0,5 | 0 | 0 | | | |
| 40 | 0 | 14,9 | 8,1 | 0 | 100 | 55 | 33 | 0 |
| 81 | 0 | 6,8 | 16,4 | 0 | 100 | 20 | 69 | 0 |
| 158 | 0 | 3,1 | 19,1 | 0 | 100 | 4 | 80 | 0 |
| 231 | 0 | 1,9 | 20 | 0,1 | 100 | 0 | 84 | 0 |
| 393 | 0 | 1,4 | 20,4 | 0,1 | 100 | 0 | 86 | 1 |

Tab. 8.4-31: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 20 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 202 | 10 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 41 | 19 | 157 | 26 | 0 | 91 | 80 | 14 | 0 |
| 87 | 9 | 150 | 44 | 0 | 96 | 72 | 23 | 0 |
| 177 | 2 | 128 | 73 | 0 | 99 | 59 | 36 | 0 |
| 469 | 0 | 60 | 126 | 6 | 100 | 25 | 63 | 3 |
| 752 | 0 | 49 | 140 | 8 | 100 | 19 | 70 | 4 |
| 1160 | 0 | 51 | 146 | 10 | 100 | 20 | 72 | 5 |

Tab. 8.4-32: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 25 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 207 | 11 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 37 | 13 | 171 | 29 | 0 | 94 | 82 | 15 | 0 |
| 71 | 5 | 157 | 49 | 0 | 98 | 72 | 24 | 0 |
| 157 | 0 | 95 | 98 | 0 | 100 | 41 | 47 | 0 |
| 393 | 0 | 51 | 140 | 6 | 100 | 20 | 68 | 3 |
| 587 | 0 | 47 | 139 | 6 | 100 | 18 | 67 | 3 |

Tab. 8.4-33: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 290,4 | 15,0 | 9,4 | 0 | 0 | | | |
| 41 | 10,7 | 200,5 | 66,9 | 0 | 96 | 66 | 21 | 0 |
| 84 | 2,3 | 153,5 | 114,8 | 0 | 99 | 48 | 37 | 0 |
| 230 | 0 | 63,7 | 207,2 | 0 | 100 | 17 | 68 | 0 |
| 402 | 0 | 54,0 | 211,5 | 0 | 100 | 13 | 70 | 0 |
| 568 | 0 | 43,2 | 209,9 | 0 | 100 | 10 | 69 | 0 |

Tab. 8.4-34: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 35 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 212 | 11 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 37 | 9 | 172 | 37 | 0 | 96 | 79 | 18 | 0 |
| 73 | 3 | 136 | 78 | 0 | 99 | 60 | 37 | 0 |
| 147 | 0 | 81 | 134 | 0 | 100 | 33 | 63 | 0 |
| 365 | 0 | 51 | 160 | 0 | 100 | 19 | 75 | 0 |

Tab. 8.4-35: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 40 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 207 | 11 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 46 | 5 | 160 | 49 | 0 | 98 | 74 | 24 | 0 |
| 70 | 2 | 140 | 69 | 0 | 99 | 63 | 34 | 0 |
| 153 | 0 | 70 | 142 | 0 | 100 | 29 | 69 | 0 |
| 383 | 0 | 49 | 157 | 2 | 100 | 18 | 76 | 1 |
| 529 | 0 | 47 | 159 | 3 | 100 | 18 | 77 | 1 |

Tab. 8.4-36: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 550,9 | 43,6 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 39 | 65,8 | 367,8 | 66,1 | 0 | 88 | 67 | 14 | 0 |
| 83 | 18,3 | 310,4 | 145,4 | 0 | 97 | 50 | 27 | 0 |
| 264 | 0 | 197,2 | 338,0 | 5,8 | 100 | 28 | 61 | 1 |
| 436 | 0 | 139,3 | 376,1 | 8,6 | 100 | 17 | 68 | 2 |
| 621 | 0 | 138,6 | 376,2 | 10,5 | 100 | 17 | 68 | 2 |

Tab. 8.4-37: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 15 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 280 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 712,5 | 91,2 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 40 | 147,9 | 495,9 | 93,9 | 0 | 79 | 72 | 17 | 0 |
| 83 | 47,1 | 467,3 | 199,1 | 0 | 93 | 57 | 30 | 0 |
| 245 | 0 | 288,7 | 414,0 | 0 | 100 | 28 | 58 | 0 |
| 396 | 0 | 230,1 | 461,7 | 0 | 100 | 19 | 65 | 0 |
| 549 | 0 | 230 | 472,1 | 0 | 100 | 19 | 66 | 0 |

Tab. 8.4-38: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5 mmol Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 37,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 73 | 11,7 | 19,6 | 4,3 | 0,3 | 69 | 76 | 17 | 1 |
| 100 | 8,9 | 20,6 | 5,7 | 0,6 | 77 | 72 | 20 | 2 |
| 191 | 3,2 | 19,8 | 10,6 | 2,4 | 91 | 58 | 31 | 7 |
| 279 | 1,2 | 16,7 | 13,3 | 4,8 | 97 | 46 | 37 | 13 |
| 455 | 0,1 | 11,1 | 15,4 | 9,8 | 100 | 30 | 41 | 26 |
| 618 | 0 | 8,0 | 14,9 | 14 | 100 | 21 | 40 | 37 |

Tab. 8.4-39: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 50 mmol Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 39,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 48 | 7,9 | 26,2 | 3,5 | 0 | 80 | 84 | 11 | 0 |
| 72 | 5,7 | 26,6 | 5,6 | 0,1 | 85 | 80 | 17 | 0 |
| 97 | 3,9 | 25,9 | 7,8 | 0,4 | 90 | 74 | 22 | 1 |
| 177 | 1,2 | 21,5 | 13,4 | 1,9 | 97 | 57 | 35 | 5 |
| 275 | 0,4 | 17,4 | 17,2 | 3,9 | 99 | 45 | 44 | 10 |
| 444 | 0 | 11,2 | 19,5 | 8,3 | 100 | 29 | 50 | 21 |

Tab. 8.4-40: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 1,17 mol Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 33,3 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 50 | 0,2 | 24,2 | 9,7 | 0 | 99 | 73 | 29 | 0 |
| 98 | 0,1 | 18,4 | 14,3 | 0,1 | 100 | 55 | 43 | 0 |
| 187 | 0 | 11,4 | 18,7 | 0,7 | 100 | 34 | 56 | 2 |
| 282 | 0 | 7,3 | 20,4 | 1,4 | 100 | 21 | 61 | 4 |
| 465 | 0 | 3,7 | 21,4 | 3,1 | 100 | 11 | 64 | 9 |

Tab. 8.4-41: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5,88 mol Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 32,4 | 1,1 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 47 | 0,2 | 17,8 | 15,5 | 0 | 99 | 52 | 48 | 0 |
| 65 | 0 | 14,1 | 19,1 | 0 | 100 | 40 | 59 | 0 |
| 97 | 0 | 11,8 | 21,5 | 0,1 | 100 | 33 | 66 | 0 |
| 167 | 0 | 7,0 | 23,5 | 0 | 100 | 18 | 72 | 1 |
| 250 | 0 | 5,5 | 25,0 | 0,6 | 100 | 14 | 77 | 2 |
| 431 | 0 | 3,4 | 26,8 | 1,4 | 100 | 7 | 83 | 4 |

Tab. 8.4-42: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 21,4 | 2,0 | 0,5 | 0 | 0 | | | |
| 37 | 0 | 13,8 | 7,3 | 0 | 100 | 55 | 32 | 0 |
| 78 | 0 | 9,9 | 11,6 | 0,1 | 100 | 37 | 52 | 0 |
| 224 | 0 | 3,4 | 17,3 | 0,4 | 100 | 7 | 78 | 2 |
| 387 | 0 | 2,9 | 17,3 | 0,7 | 100 | 5 | 78 | 3 |

Tab. 8.4-43: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 268,2 | 13,8 | 8,6 | 0 | 0 | | | |
| 40 | 26,1 | 200,8 | 51,2 | 0 | 90 | 77 | 18 | 0 |
| 80 | 9,6 | 176,4 | 81,0 | 0 | 96 | 63 | 28 | 0 |
| 235 | 0 | 117,7 | 147,8 | 7,6 | 100 | 39 | 52 | 3 |
| 395 | 0 | 78,6 | 179,2 | 13,1 | 100 | 24 | 64 | 5 |
| 579 | 0 | 60,4 | 196,8 | 19,5 | 100 | 17 | 70 | 7 |

Tab. 8.4-44: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 459,2 | 27,8 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 38 | 44,7 | 259,6 | 76,5 | 0 | 90 | 56 | 18 | 0 |
| 78 | 11,7 | 238,9 | 127,8 | 2,9 | 97 | 47 | 29 | 1 |
| 154 | 2,1 | 204,5 | 179,6 | 6,6 | 100 | 39 | 39 | 1 |
| 240 | 0 | 168,5 | 221,3 | 15,6 | 100 | 31 | 48 | 3 |
| 390 | 0 | 157,9 | 236,3 | 29,4 | 100 | 28 | 51 | 6 |
| 591 | 0 | 145,7 | 244,5 | 42,8 | 100 | 26 | 53 | 9 |

Tab. 8.4-45: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 15 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 300 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 658,0 | 84,2 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 40 | 101,4 | 473,9 | 113,4 | 0 | 85 | 70 | 20 | 0 |
| 81 | 26,6 | 420,5 | 204,8 | 0 | 96 | 53 | 32 | 0 |
| 200 | 0 | 288,6 | 359,1 | 19,4 | 100 | 31 | 55 | 3 |
| 372 | 0 | 264,5 | 371,3 | 37,3 | 100 | 27 | 56 | 6 |
| 593 | 0 | 253,9 | 347,9 | 54,6 | 100 | 26 | 53 | 8 |

Tab. 8.4-46: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5 mmol Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 34,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 54 | 8,3 | 19,3 | 4,1 | 2,6 | 76 | 74 | 16 | 10 |
| 101 | 3,8 | 18,4 | 5,0 | 6,5 | 89 | 60 | 17 | 21 |
| 195 | 0,4 | 12,5 | 4,6 | 16,7 | 99 | 37 | 14 | 49 |
| 284 | 0 | 8,2 | 3,7 | 22,1 | 100 | 24 | 11 | 64 |
| 465 | 0 | 3,1 | 2,1 | 28,5 | 100 | 9 | 6 | 83 |

Tab. 8.4-47: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 1,17 mol Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 33,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 49 | 0,4 | 20,8 | 10,5 | 1,0 | 99 | 63 | 32 | 3 |
| 99 | 0 | 14,3 | 13,6 | 5,1 | 100 | 43 | 41 | 15 |
| 196 | 0 | 7,6 | 13,6 | 13,4 | 100 | 23 | 41 | 40 |
| 292 | 0 | 3,5 | 10,3 | 21,3 | 100 | 10 | 31 | 64 |
| 463 | 0 | 1,4 | 6,7 | 24,4 | 100 | 4 | 20 | 73 |

Tab. 8.4-48: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5,88 mol Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 32,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 41 | 0,2 | 17,6 | 14,4 | 0,5 | 99 | 54 | 44 | 2 |
| 66 | 0 | 13,3 | 16,5 | 1,5 | 100 | 41 | 50 | 5 |
| 90 | 0 | 10,4 | 17,0 | 4,3 | 100 | 32 | 52 | 13 |
| 144 | 0 | 7,1 | 18,2 | 6,1 | 100 | 22 | 56 | 19 |
| 262 | 0 | 5,4 | 18,4 | 13,9 | 100 | 17 | 56 | 43 |
| 435 | 0 | 3,2 | 14,7 | 19,4 | 100 | 10 | 45 | 59 |

Tab. 8.4-49: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa mit konc. Ammoniak.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 17,6 | 1,6 | 0,4 | 0 | 0 | | | |
| 33 | 0 | 11,2 | 5,8 | 0,3 | 100 | 54 | 31 | 2 |
| 71 | 0 | 8,7 | 7,9 | 1,2 | 100 | 40 | 42 | 7 |
| 201 | 0 | 4,0 | 8,6 | 4,8 | 100 | 13 | 46 | 27 |
| 331 | 0 | 3,2 | 7,4 | 7,6 | 100 | 9 | 40 | 43 |

Tab. 8.4-50: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 221,0 | 11,4 | 7,1 | 0 | 0 | | | |
| 35 | 27,3 | 154,9 | 35,4 | 0 | 88 | 74 | 15 | 0 |
| 75 | 11,7 | 152,1 | 49,4 | 15,8 | 95 | 67 | 20 | 8 |
| 193 | 0 | 127,4 | 46,9 | 47,5 | 100 | 52 | 18 | 21 |
| 410 | 0 | 94,8 | 38,1 | 95,1 | 100 | 38 | 14 | 43 |
| 523 | 0 | 80,5 | 34,2 | 117 | 100 | 31 | 12 | 53 |

Tab. 8.4-51: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 10 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 378,4 | 22,9 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 35 | 56,7 | 230,9 | 53,4 | 10,5 | 85 | 65 | 17 | 3 |
| 74 | 19,2 | 226,3 | 75,6 | 26,3 | 95 | 57 | 21 | 7 |
| 144 | 2,6 | 197,5 | 82,0 | 74,1 | 99 | 46 | 22 | 20 |
| 208 | 0 | 181,8 | 76,0 | 111,3 | 100 | 42 | 20 | 29 |
| 344 | 0 | 158,3 | 62,2 | 175,3 | 100 | 36 | 16 | 46 |

Tab. 8.4-52: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 15 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit konc. Ammoniak bei 330 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 572,1 | 23,5 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 69 | 6,7 | 321,8 | 192,2 | 60,3 | 99 | 53 | 34 | 11 |
| 188 | 0 | 225,5 | 143,7 | 226,0 | 100 | 35 | 25 | 39 |
| 317 | 0 | 158,6 | 92,0 | 329,2 | 100 | 24 | 16 | 58 |
| 457 | 0 | 113,4 | 63,3 | 410,8 | 100 | 16 | 11 | 72 |

Tab. 8.4-53: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5 mmol Ammoniak bei 350 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 33,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 48 | 6,7 | 17,3 | 3,1 | 6,4 | 82 | 64 | 11 | 24 |
| 100 | 1,4 | 12,6 | 2,5 | 16,9 | 96 | 39 | 8 | 52 |
| 187 | 0 | 5,2 | 1,3 | 25,6 | 100 | 15 | 4 | 75 |
| 278 | 0 | 2,0 | 0,6 | 28,9 | 100 | 6 | 2 | 85 |
| 377 | 0 | 0,7 | 0,2 | 30,3 | 100 | 2 | 1 | 89 |
| 469 | 0 | 0,2 | 0 | 31,2 | 100 | 1 | 0 | 92 |

Tab. 8.4-54: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5 mmol Ammoniak bei 380 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 27,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 31 | 5,4 | 13,6 | 0,8 | 7,8 | 80 | 61 | 4 | 35 |
| 48 | 1,8 | 10,9 | 0,8 | 14,0 | 93 | 42 | 3 | 54 |
| 97 | 0 | 3,8 | 0,3 | 22,4 | 100 | 14 | 1 | 81 |
| 194 | 0 | 0,3 | 0 | 25,6 | 100 | 1 | 0 | 93 |
| 287 | 0 | 0 | 0 | 26,1 | 100 | 0 | 0 | 95 |

Tab. 8.4-55: Messdaten und Ergebnisse der Hydrolyse von 0,5 % (g g⁻¹) Nicotinsäurenitril mit 5 mmol Ammoniak bei 400 °C und 30 MPa.

| VWZ s | c _{PN} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PA} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{PS} (T,p) mmol L ⁻¹ | c _{Py} (T,p) mmol L ⁻¹ | U _{CN} % | S _{PA} % | S _{PS} % | S _{Py} % |
|----------|---|---|---|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 20,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 20 | 3,4 | 7,6 | 0,8 | 8,3 | 83 | 46 | 5 | 50 |
| 42 | 0,2 | 1,8 | 0,1 | 17,2 | 99 | 9 | 1 | 86 |
| 75 | 0 | 0,3 | 0 | 18,7 | 100 | 2 | 0 | 93 |
| 156 | 0 | 0 | 0 | 19,1 | 100 | 0 | 0 | 95 |
| 259 | 0 | 0 | 0 | 19,0 | 100 | 0 | 0 | 95 |

Gregor Michalik
Moosbergstr. 17
D-64285 Darmstadt
michalik77@gmail.com

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, dem 27. Mai 2009

Dipl. Ing. Gregor Michalik

Gregor Michalik
Moosbergstr. 17
D-64285 Darmstadt
michalik77@gmail.com

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, dem 27. Mai 2009

Dipl. Ing. Gregor Michalik

Lebenslauf

Dipl.– Ing. Gregor Michalik

Moosbergstr. 17
64285 Darmstadt
geb. am 10.03.1977 in Stettin / Polen
polnisch
ledig, keine Kinder

Studium

Technische Universität Darmstadt

11/2003 – 07/2009

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst-Berl-Institut
für Technische und Makromolekulare Chemie

Fachhochschule Offenburg

03/2002 – 08/2002

Austauschsemester: Fachrichtung Verfahrenstechnik
Betreuer: Prof. Dr. J. Vinke

Technische Universität Posen / Polen

10/1997 – 10/2002

Studium: Fachrichtung Chemische Technologie
Studienabschluss: Diplom-Ingenieur Chemie

Diplomarbeit: Fachrichtung Organische Chemie
Arbeitsgruppe: Prof. Dr. hab. A. Olszanowski
UV-Stabilität von Pyridincarbonsäureamiden-Kupferkomplexe.

Schulausbildung

09/1992 – 06/1997

Chemische Oberschule Posen / Polen
Abschluss: Abitur

Darmstadt, 27.05.2009
